

T.C
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELASTOMERLERİN STATİK VE DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burçe SOYUBOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2006

T.C
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

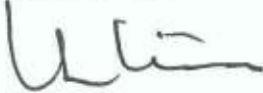
ELASTOMERLERİN STATİK VE DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Burçe SOYUBOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 09.03.06 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Sedat Ülkü
(Danışman)



Prof. Dr. Recep Eren



Doc. Dr. Resat Özcan



ÖZET

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

Çalışmada elastomer kavramı açıklanarak önemli elastomerler tanıtılmış, elastomer karışımını oluşturan bileşenler ve bunların elastomerin özellikleri üzerine etkisi hakkında bilgi verilmiş, elastomer karışım hazırlamadan nihai ürün elde edilmesine kadar olan prosesler açıklanmış, elastomerlerin statik ve dinamik özellikleri hakkında bilgi verilmiş, elastomerlerin statik ve dinamik özellikleri ile ilgili olarak yapılan uygulamalarla sonuçlarından bahsedilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elastomerler, kauçuk, vulkanizasyon, statik, dinamik

ABSTRACT

Elastomers which is mostly be made up of different types of rubber, is used in automotive, textile, food, agriculture, building, armature and health sectors in lots of different products.

In these study, the component of mixture elastomers and the effect of these components on elastomers is explained and also extra information is given for most important elastomers. The chemical components in the mixture of elastomers is explained and how the elastomer properties changes by the way of chemicals is explained. Elastomer process is explained starting production to finishing production. Static and dynamic properties of elastomers sre explained and some applications was done for analyzing static and dynamic properties of elastomers.

Key words: Elastomers, rubber, vulkanization, static, dynamic.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ	viii
SİMGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2.KAYNAKARAŞTIRMASI	2
2.1 Kauçuğun Kısa Tarihçesi	2
2.2 Kauçuk ve Elastomer Kavramı	4
2.3 Kauçukların Sınıflandırılması .	7
2.3.1 Doğal Kauçuk (NR)	7
2.3.2 İzopren Kauçuğu (IR)	9
2.3.3 Stiren-Bütadien Kauçuğu (SBR)	10
2.3.4 Butadien Kauçuk (BR)	11
2.3.5 Butil Kauçuk (IIR)	12
2.3.6 Etilen Propilen Kauçukları(EPM/EPDM	12
2.3.7 Nitril Kauçuk (NBR)	13
2.3.8 Kloropren Kauçuk (CR)	14
2.3.9 Klorosülfone Polietilen (CSM)	15
2.3.10 Polysulfid Kauçuklar (T)	15
2.3.11 Akrilik Kauçuklar	16
2.3.12 Floro Elastomerler(FKM)	16
2.3.13 Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO)	16
2.3.14 Poliüretan Kauçuklar (AU)	17

2.3.15 Silikon Kauçuklar (Q)	17
2.3.16 Termo Plastik Elastomerler (T.P.E)	18
2.3.17 Hidrojene Nitril Kauçuk (HNBR)	18
2.4 Elastomer Bileşenleri	18
2.4.1 Pişiriciler	20
2.4.1.1 Kükürtle Vulkanizasyon	22
2.4.1.2 Peroksitle Vulkanizasyon	25
2.4.1.3 Diğer Vulkanizasyon Yöntemleri	26
2.4.1.4 Vulkanizasyon Maddeleri	27
2.4.1.5 Hamurun Geç Pişmesine Neden Olan Etkenler	30
2.4.1.6 Hamurların Erken Pişmesi, Yanma (Scorch)	30
2.4.2 Dolgu Maddeleri	32
2.4.2.1 Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması	32
2.4.2.2 Dolgu Maddelerini Tanımlayan Özellikleri	34
2.4.2.3 Karbon Siyahı ve Sınıflandırılması	36
2.4.2.4 Karbon Siyahı Dışındaki Dolgu Maddeleri	40
2.4.3 Yumuşatıcılar	42
2.4.4 Koruyucu Maddeler	43
2.4.4.1 Yaşlanmaya Sebep olan Dış Faktörler	43
2.5 Kauçuk Prosesleri	46
2.5.1 Karıştırma	46
2.5.2 Ekstrüzyon	49
2.5.3 Kalenderleme ve Sıvama	53
2.5.4 Kalıplama	56
2.5.4.1 İnsertlerin Hazırlanması	58
2.5.4.2 Bitirme Operasyonları	59
2.6 Elastomerlerin Statik Özellikleri	60
2.6.1 Sertlik	60
2.6.2 Gerilme	60
2.6.3 Kalıcı Deformasyon	62
2.6.4 Sünme, Gerilme Gevşemesi	64
2.6.5 Histerisis	65

2.7 Elastomerlerin Dinamik Özellikler	66
2.7.1 Viskoelastik Davranış	66
2.7.2 Dinamik Özelliklerin Ölçümü	69
2.7.3 Karışımın Dinamik Özelliklere Etkisi	71
2.7.4 Geçirgenlik	72
2.7.5 Yorulma	72
3. MATERYAL VE YÖNTEM	75
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA	77
4.1 Vulkanizasyon parametrelerinin değişiminin kopma uzamaya etkisinin gerilme deneyi ile incelenmesi	77
5.SONUÇLAR	82
KAYNAKLAR	
TEŞEKKÜR	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Çapraz bağlanmamış ve bağlanmış polimer yapı	4
Şekil 2.2 Çapraz bağlanmamış polimer gerilmesi	5
Şekil 2.3 Çapraz bağlanmış polimer gerilmesi	5
Şekil 2.4 Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu	6
Şekil 2.5 Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi	7
Şekil 2.6 Mekanik özelliklerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişmesi	7
Şekil 2.7 Reometre eğrisi	21
Şekil 2.8 Vulkanizasyon mekanizması	22
Şekil 2.9 Kükürdün çeşitli elastomerlerdeki çözünürlüğü	24
Şekil 2.10 Karbon siyahının mekanik özelliklere etkisi	29
Şekil 2.11 Açık karıştırıcı	39
Şekil 2.12 Banbury tipi iç karıştırıcı	47
Şekil 2.13 Çeşitli rotor tipleri	47
Şekil 2.14 Ekstrüzyon vidaları	49
Şekil 2.15 Ekstrüzyon başlıkları	50
Şekil 2.16 Kesme başlığı	51
Şekil 2.17 Kalenderlerin kullanımı	53
Şekil 2.18 Kalenderleme Tesisi	54
Şekil 2.19 Rotocure ile vulkanizasyon	55
Şekil 2.20 Kalıplama yöntemleri	57
Şekil 2.21 Yatay enjeksiyon presisi	57
Şekil 2.22 Dikey enjeksiyon presisi	58
Şekil 2.23 Gerilme uzama eğrisi	61
Şekil 2.24 Neoprene (CR) kauçuğun gerilme uzama eğrisinin sertlikle değişimi	61
Şekil 2.25 Nordel(EPDM)kauçuğun gerilme-uzama eğrisinin sertlikle değişimi	62
Şekil 2.26 Çekme numunesi	63
Şekil 2.27 Baskı altında kalıcı deformasyon	64
Şekil 2.28 Histerisis	65
Şekil 2.29 Çevrim sayısının histerise etkisi	65

Şekil 2.30	Çeşitli malzemelerin şekil değiştirme-zaman eğrileri	66
Şekil 2.31	Kompleks elastiklik modülü	67
Şekil 2.32	Maxwell voigt elemanı	68
Şekil 2.33	Şekil değiştirme eğrisi	69
Şekil 2.34	Sinüzoidal şekil değişiminin gerilme cevabının zamana göre değişimi	69
Şekil 2.35	E^* ve $\tan \delta$ değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimi	71
Şekil 2.36	Bileşenlerin elastisite ve $\tan \delta$ özelliklerinin etkisi	71
Şekil 2.37	Geçirgenliğin faz açısı ve frekansa göre değişimi	72
Şekil 2.38	Elastomere göre geçirgenlik özelliklerinin değişimi	73
Şekil 2.39	De Mattie test makinasının prensibi ve kullanılan numune	74
Şekil 3.1	Extensiometre test makinası	76
Şekil 4.1	175 ° C ' de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği	80
Şekil 4.2	175 ° C ' de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki uzama grafiği	80
Şekil 4.3	175 ° C ' de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği	81
Şekil 4.4	175 ° C ' de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği	81

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1 Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması	8
Tablo 2.2 Vulkanizasyon sisteminin bağ yapısına etkisi	25
Tablo 2.3 Elastomere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri	28
Tablo 2.4 Kauçuk sanayiinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin spesifik graviteleri	35
Tablo 2.5 Dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları	36
Tablo 2.6 Kauçuk sanayiinde çok kullanılan fırın siyahlarının özellikleri	38
Tablo 2.7 Tane boyutu ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğun özelliklerine etkisi	40
Tablo 4.1 175 ° C 'de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma ve uzama değerleri	78
Tablo 4.2 175 ° C 'de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma ve uzama değerleri	80

SİMGELER DİZİNİ

Sh	Kauçuk sertlik birimi	(Shore)
Pphr	100 ağırlık birimi elastomerde kullanılan karbon siyahı miktarı	(-)
ϵ (%)	% Şekil değiştirme oranı	(-)
IRHD	Uluslararası kauçuk sertlik derecesi	IRHD
L	Uzunluk	(m)
σ	Gerilme	(MPa)
E	Elastisite Modülü	(MPa) ϵ
Şekil Değiştirme Oranı		(%)
τ	Kesme Eğrisi	(Mpa)
μ	Dinamik viskozite	(Pa.s)
$d\epsilon/dt$	Şekil değiştirme hızı	(1/s)

1. GİRİŞ

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.

Fakat 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.

Bu çalışmada otomotiv, tekstil, gıda, hayvancılık, armatür, inşaat vb... gibi pek çok sektörde geniş kullanım alanına sahip olan kauçuk esaslı malzemeler olan elastomerlerin statik ve dinamik özellikleri incelenmiş ve yapılan uygulamalarla statik ve dinamik özelliklerin nasıl değişebileceği konusunda örnek verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Kauçuğun Kısa Tarihçesi

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. ([http://kutuphane.uludag.edu.tr/Univder-/PDF/muh/2005-10\(1\)/mak04.pdf](http://kutuphane.uludag.edu.tr/Univder-/PDF/muh/2005-10(1)/mak04.pdf))

18. y.y ın ortalarında Fransız Bilimler Akademisi üyesi Charles de Condamine, Peru'da ilgisini çeken, yerlilerin ağlayan ağaç dedikleri ağaçtan elde edilen koyu renkli reçinemi maddeyi Avrupa'ya gönderir. Önceleri oyuncak top, hortum, ayakkabı, kurşun kalem ve mürekkep silgisi, su geçirmez kumaş üretiminde kullanılmıştır. 19. y.y da, 3 önemli olay doğal kauçuğun hikayesini değiştirmiş ve kauçuk endüstrisinin gelişim sürecinin temellerini atmıştır. 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. (<http://www.goodyear.com.tr/turkish/pages/tarihce.html>)

Faraday 1829 'da doğal kauçuğun ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu açıkladı. 1860 'da Liebig ve arkadaşları doğal kauçuğu distile ederek berrak, saf ve adını isopren koydukları bir malzeme elde ettiler. 1879 ' da Bouchardat bu malzemeyi polimerleştirerek kauçuk gibi bir malzeme üretti. 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 aldılar ve günde 1-2 kg kauçuk üretimine başladılar. (<http://www.accurate-prod.com/elastomers.htm>)

Sentetik kauçukların esas gelişimi 1930'lu yıllarda oldu. Almanya'da butadienden Buna kauçukları üretildi. Ayrıca Almanya CK 3 adıyla ilk karbon siyahını üretti. Amerikalılar birkaç sene sonra kanal siyahını imal edebildiler. Yine Almanya 'da Thiokol firması polisulfidi imal ederek yağa dayanıklı ilk malzemeyi üretti. Klorlu kauçuklar ile ilgili ilk patent 1931'de Fransa'da verildi.1935'de I.G.Farbenindustrie ilk NBR Perbunanı üretti. 1931'de Fransa'da bulunan Neopren Dupont tarafından kırk yıl sonra 1970 başlarında piyasaya çıkarıldı.

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

Savaş başlarında Buna kauçuğu patentleri I.G.Farbenindustrie tarafından Standart Oil firmasına emanet edilmişti. Amerika'ya ilk bilgiler buradan sızdırıldı ve bunların geliştirilmesiyle GR-S kauçuğu imal edildi. 1947'de Butil kauçuk üretildi.

Sentetik kauçuk üretiminde devrim, soğuk polimerizasyonla oldu. 1948'de Butadien ve Stiren +5, -10 ve hatta daha düşük derecelerde kopolimerize edildi. Dupont firması 1952'de Hypalon üretmeye başladı.

1951'de Ziegler Almanya'da yeni bir katalizör cinsi buldu. İtalya'da Natta buna ilavelerde bulundu ve her ikisinin bu buluşu sayesinde, 1962 yılında EPDM kauçuklar üretildi. Bu buluş 1963 yılında bu iki bilim adamına Nobel Ödülü'nü getirdi.

1970'li yıllardan sonra ise, silikon kauçuk, epiklorohidrin, poliüretanlar, florlu elastomerler kullanılmaya başlandı.

2.2 Kauçuk ve elastomer kavramı

Kauçuk çok amaçlı, geniş kullanım alanı olan, yaşamın her alanında iç içe olduğumuz bazıları hayati önem taşıyan lastik malzemelerin yegane hammaddesidir.

Kauçuklar oda sıcaklığında amorf, ortam sıcaklığından daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (Tg) olan çapraz bağlanmamış; ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip, yani vulkanize edilebilen ve seyrek çapraz bağlanılarak 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.

Çapraz bağlanabilme özelliği vulkanizasyonla açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapım değişikliğine uğrayarak (çapraz bağlanma reaksiyonu) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip bir duruma getirilmesi olayıdır.

Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası, yerini yüksek elastik özelliklere bırakır.



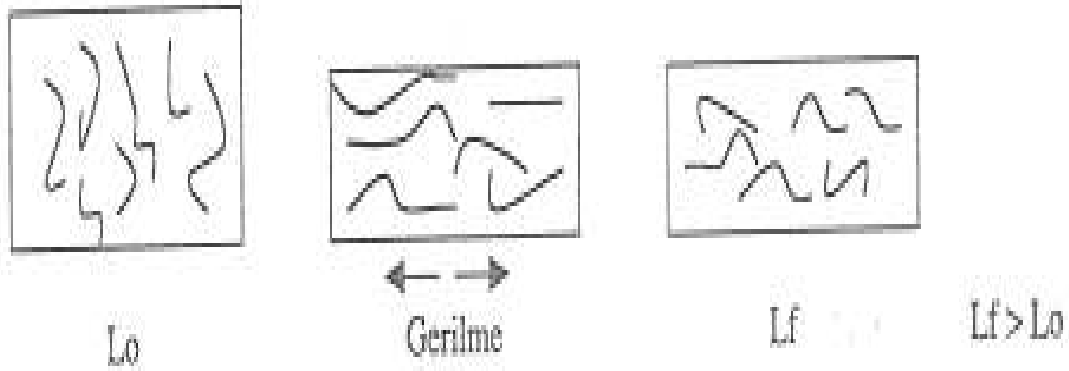
Şekil 2.1 Çapraz bağlanmamış ve bağlanmış polimer yapı (Anonim, 2001)

Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış bir polimerin özellikleri şöyledir:

Çapraz Bağlanmamış (Çiğ)	<u>VULKANİZASYON</u>	Çapraz Bağlanmış (Pişmiş, Vulkanize olmuş)
Yumuşak, yapışkan		Sert, yapışkan olmayan
Termoplastik özellikler		Elastik özellikler
Düşük mukavemet		Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon		Düşük kalıcı deformasyon
Çözünme		Çözünmezlik yada az çözünme
Isıdan etkilenme		Isıdan az etkilenme

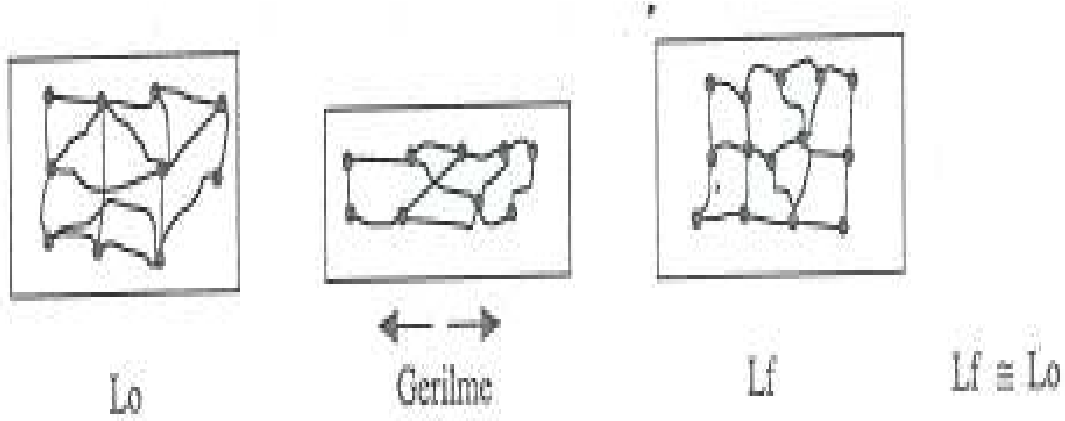
Çapraz bağlanmamış bir polimer gerildiğinde, bağlar birbirine kayarak geçer; akar

ve sabitleşir.



Şekil 2.2 Çapraz bağlanmamış polimer gerilmesi (Anonim, 2001)

Çapraz bağlanmış bir polimer gerildiğinde, bağlar sabit kalır ve güç kaldırıldığında polimer geri döner.



Şekil 2.3 Çapraz bağlanmış polimer gerilmesi (Anonim, 2001)

Çapraz bağlanabilme, yani vulkanizasyon şartlarının oluşabilmesi için:

Vulkanize edilebilir bir kauçuk karışımının ,

Sıcaklık

Basınç

Zaman

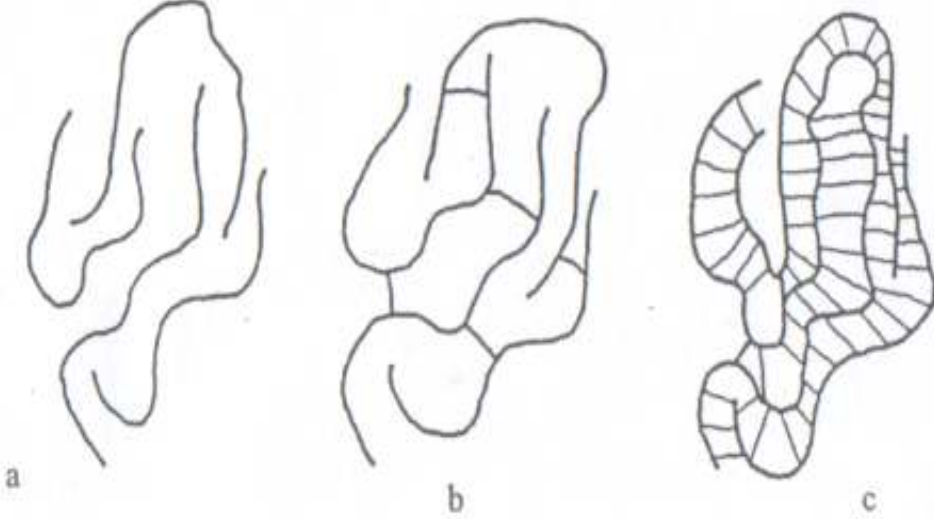
faktörlerine ihtiyaç vardır.

Elastomerler oda sıcaklığında orjinal boyunun en az iki misline uzatılabilen ve bu uzamayı temin eden kuvvet kaldırıldığında hemen hemen orjinal haline dönebilen polimerik malzemeler olarak tanımlanır. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Elastomer>)

Elastomerler daha kapsamlı bir 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 (cross linking) sonucu elde edilen polimerik malzemeler" şeklinde tanımlanabilir.

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 2.4)



Şekil 2.4 Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu (Smith, L.P., 1993)

a.plastomerler(termoplastikler) : çapraz bağ yok

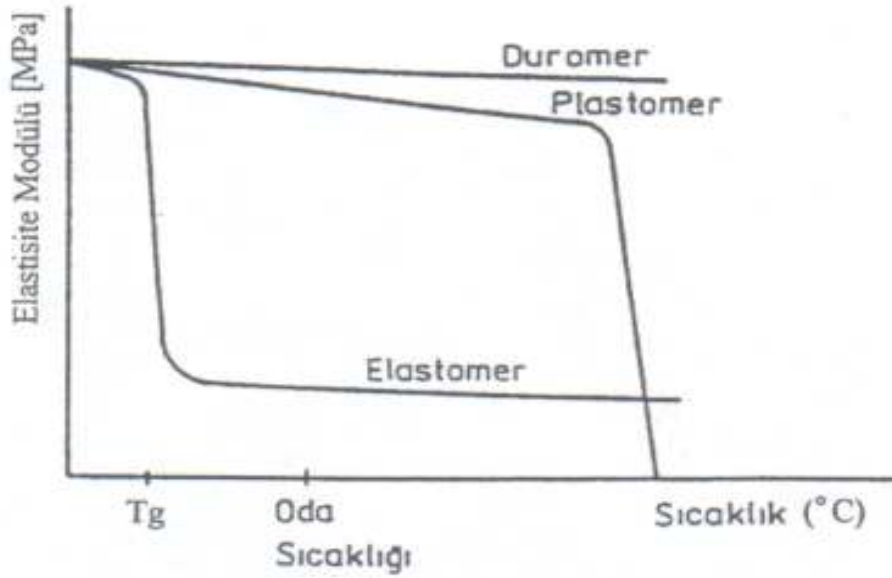
b.elastomerler : seyrek çapraz bağlı

c.duromerler : (sert kauçuk, termosetler) : sık çapraz bağlı

Elastomerler, gerilme uygulandığında rastgele dolanmış uzun molekül zincirlerinden oluşan yapılarından ötürü, %500...1000 mertebelerinde şekil değiştirirler, gerilme kalktığında ise ilk boyutlarına dönebilirler.

Elastomer malzemeler, şekil 2.2 de görüldüğü gibi, 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 yapılı katı malzemeler elastisite modülü değeri 10^3 10^6 Mpa arasındadır.

Elastomerler ısıl genişleme katsayısının eksi olmasından ötürü çekme uygulandığında ısı yayarlar, gevşetilince ısıyı absorbe ederler. Sabit yük altında çekilmiş elastomerlerin ısıtılınca boyu kısalır, soğutulunca uzar.



Şekil 2.5 Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi (Smith, L.P., 1993)

2.3 Kauçukların sınıflandırılması

Kauçuklar en genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılabilir. Yaygın bir sınıflandırma da kullanım yaygınlığına göre yapılandırılır. 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. Tablo 2.1 'de kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılmaları ve kısaltmaları verilmiştir. (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=385>)

2.3.1 Doğal kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir. Lateks, ağaç kabuğunun özel bıçakla çizilip özel kaptan toplanması ile elde edilir. Çizilen ağaç normal şartlarda 4 saat kadar lateks akıtır. Toplanan latekse koruyucu katılarak akışkan kalması sağlanır. Üretimin %80 kadarı bu latekstir. %20 kadarı ise ertesi güne kadar akar ve pıhtılaşır. Günümüzde klasik krep (Crepe Rubber), RSS (Ribbed Smoked Sheets), SMR (Standardized Malaysian Rubber), SMR CV (constant viscosity), SIR (Standardized Indonesian Rubber) gibi doğal kauçuk türleri vardır.

Doğal kauçuğun ampirik formülü 1826 ' da Faraday tarafından C_5H_8 olarak açıklanmıştır. Doğal kauçuğun molekül yapısı %99cis-1,4 poliisoprenidir.

Doğal kauçuk yapısındaki muntazamlık dolayısıyla gerilme uygulandığında veya düşük sıcaklıklarda kristalleşme eğilimi gösterir. Gerilme gevşetildiğinde ve ısıtıldığında kristalleşme kalkar.

Tablo 2.1 Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması

Genel Kullanım Kauçukları

NR	Doğal Kauçuk
IR	Sentetik İzopren Kauçuğu
BR	Butadien Kauçuğu
SBR	StirenButadien Kauçuğu
IIR	Butil(İzobuten-İzopren) 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	Termo Plastik Elastomerler
FKM	Karbonlanmış Floro Kauçuk

Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığının (T_g) – 75°C civarında olması, düşük sıcaklık özelliklerinin çok iyi olmasını sağlamaktadır.

Doğal kauçuğun yüksek moleköl ağırlığına, dolayısı ile yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı, karışım hazırlamada bileşenleri koymadan önce bir yumuşatma (plasifikasyon) işlemine ihtiyaç vardır. Plasifikasyon işlemi ile moleköl ağırlığı önemli oranda düşeceğinden, bazı mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelir. Bunun önüne geçmek için, plasifikasyon en kısa zamanda tamamlanmalı ve 80°C ile 100°C arasında gerçekleştirilmelidir.

Doğal kauçuk çeşitli sistemlerde vulkanize edilebilirler. Vulkanizasyon sistemi elde edilmek istenen özelliklere göre seçilir. Yüksek elastiklik, yani yüksek rezilyans, düşük sıcaklıklarda esneme (flexion), istendiğinde kükürt oranı nispeten yüksek klasik vulkanizasyon sistemi kullanılır. İyi yaşlanma özelliği ve düşük kalıcı deformasyon istendiğinde, hızlandırıcı / kükürt oranı yüksek yarı etkili veya etkili vulkanizasyon kullanmak daha iyi sonuç verir. Fakat bu durumda rezilyansın ve yorulma dayanımının azalması gibi olumsuzluklar olmaktadır. Aynı şekilde, peroksitle vulkanizasyon da nispeten daha iyi yaşlanma özellikleri ve düşük kalıcı deformasyon değerleri sağlar.

Doğal kauçuğun çok iyi çığ mukavemeti ve tekstile iyi yapışma özelliği vardır. Bu iki özelliği ile doğal kauçuk, lastik endüstrisinde yeri doldurulamaz bir konuma sahiptir. (<http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire94/art037.html>)

Doğal kauçuğun çok iyi elastisite (rezilyans), çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve yorulma özelliği vardır. Bu özellikleri sayesinde, dinamik uygula-malarda çok sık (motor takozları, köprü takozları, lastik karkasları gibi) kullanılmaktadır. Fakat doğal kauçuğun özellikle ısı ve ozon yaşlanma dayanımı, yağlara ve solventlere dayanımı kötüdür. Yaşlanma özelliği uygun vulkanizasyon seçimi ve koruyucular ile iyileştirilebilir. Organik solventlerle kullanılmamasına karşı, polar sıvılara dayanıklıdır.

Doğal kauçuk, doğal bir ürün olduğundan fiyatı dalgalanmalar gösterebilir.

2.3.2 İzopren kauçuğu (IR)

İzopren kauçuğu, sentetik olarak elde edilmiş poliizoprendir. Sentetik doğal kauçuk olarak da isimlendirilmektedir. İzopren kauçuğunun titanyum veya lityum bileşiklerinin katalizör olarak kullanılması elde edilen, Ti-IR ve Li-IR grupları vardır. Li-IR, yapısında %92 oranında cis-1,4 vardır ve dar moleköl ağırlığı dağılımına sahiptir. Ti-IR yaklaşık %98 oranında cis1,4 yapısı ile doğal kauçuğa daha yakın özelliklere sahiptir ve geniş moleköl ağırlığı dağılımı vardır.

İzopren kauçuğunun çiğ haldeki özellikleri doğal kauçuktan kötüdür. İzopren kauçuğu gerilme uygulandığında kristalleşme göstermez ve bu yüzden çiğ mukavemeti kötüdür.

İzopren kauçuğu molekül ağırlığının düşük olmasından dolayı, doğal kauçuğa göre daha hızlı yumuşar. Proseste daha kolay işlenir. Ekstrüzyon işlemi daha hızlıdır ve ayna çıkışında şişme daha azdır.

Doğal kauçuk için uygulanan tüm vulkanizasyon sistemleri, izopren kauçuğu için de geçerlidir.

Yüksek oranda cis-1,4'e sahip izopren kauçuğunun özellikleri doğal kauçuktan kötüdür. Yalnızca kalıcı deformasyon ve yaşlanma sonrası özellikleri çok az üstündür. İzopren kauçuğunun doğal kauçuğa göre tercih edilmesi ancak ekonomik nedenlerle mümkün olabilir.

2.3.3 Stiren-bütadien kauçuğu (SBR)

Endüstriyel olarak 1942 yılından beri üretilmekte olan stiren butadien kopolimeri dünya kauçuk tüketiminin % 42'sini oluşturmaktadır. SBR kauçuklarının en çok kullanılanı +5 ° C'de polimerleşen soğuk SBR ' dir. Sıcak SBR ve çözelti SBR ancak %20 oranında kullanılmaktadır.

SBR kauçuklarının camsı geçiş sıcaklığı stiren oranına göre, - 54 ° C ile - 64 ° C arasında değişmektedir. SBR polaritesi düşük bir dien kauçuğudur, bu nedenle polar olmayan tüm dien kauçukları ile her oranda karıştırılabilir. Özellikle tekerlek lastiğinde BR ile yapılan karışımlar önemli rol oynar, aşınma ve iç ısınma (heat build up) özelliklerini iyileştirir.

SBR ve doğal kauçuğun vulkanizasyon sistemleri aynıdır. SBR, doğal kauçuğa göre daha yavaş vulkanize olduğundan, doğal kauçukla aynı derecede vulkanizasyon elde etmek için daha fazla hızlandırıcı ve daha az kükürt kullanmak gerekir.

SBR, tekstile yapışma özelliği doğal kauçuktan kötü olduğundan, doğal kauçukla birlikte kullanıldığında veya yapışkanlığı arttırıcı reçinelerin (tackifier) ilavesi ile iyileşir.

SBR kuvvetlendirici dolgu maddeleri ile takviye edildiğinde, doğal kauçuğa yakın mekanik özelliklere ulaşır. Elastiklik (resilience) 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.

Önemli miktarda lastik endüstrinde olmak üzere, otomotiv sektöründe, konveyör bantları, V kayışları, kablo ve elektrik endüstrisinde kullanılmaktadır.

2.3.4 Butadien kauçuk (BR)

Butadien kauçuğu, özellikle lastik endüstrisinde başta doğal kauçuk olmak üzere SBR ile birlikte kullanılmaktadır. BR, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Camsı hale geçiş sıcaklığı en düşük kauçuktur.

BR kauçuğunun hamur makinasında işlenmesi zor olduğundan, hemen hemen sadece NR veya SBR ile karıştırılarak kullanılır. BR, tüm polar olmayan dien kauçukları ile karıştırılabilir.

Vulkanizasyon sistemleri NR ve SBR ile aynıdır, fakat kullanılan kükürt miktarı daha azdır.

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.

BR büyük oranda lastik endüstrisinde olmak üzere, aşınmanın önemli olduğu konveyör bantlarda ve ayakkabı tabanlarında da kullanılmaktadır.

2.3.5 Butil kauçuk (IIR)

Butil kauçuk izobutilenin az miktarda izoprenle kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Butil kauçuğu Mooney viskozitesi ve doymamışlık oranına göre ayrılır. Camsı geçiş sıcaklığı T_g , doymamışlık oranı düşük IIR için $-67\text{ }^\circ\text{C}$, doymamışlık oranı yüksek IIR için $-75\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

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.

Butil kauçuğun en önemli özelliği gaz geçirgenliğinin çok düşük olmasıdır. Butil

kauçuğun ozon ve ısı direnci çok iyidir. Kükürtlü vulkanizatlar sürekli 100 °C ' de, reçineli vulkanizatlar da uzun süreli 150 ° C ile 200 ° C arasında kullanılabilirler. Ayrıca asitlere, polar solventlere ve yağlara direnci de çok iyidir.

Butil kauçuğun rezilyans özelliği geniş bir sıcaklık aralığında (- 40 ° C ÷ +75 ° C) çok düşüktür. Bu durum çok ilginç sönümlenme özellikleri vermektedir.

IIR, iyi geçirmezlik (permeability) ve yaşlanma direnci özelliklerinden dolayı, iç lastik imalatı, çatı, tekne kaplamasında kullanılmaktadır.

2.3.6 Etilen propilen kauçukları(EPM / EPDM)

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. 3.Polimer; 1-4 heksadien, disiklo pentadien veya etilendien 5-norbornen-2 olabilir. Camı geçiş sıcaklığı T_g , propilen oranına göre - 54 ° C ile - 64 ° C arasında değişmektedir. Bu nedenle düşük sıcaklık özellikleri iyidir. (Anonim, 2001)

EPDM, en çok kükürtle vulkanize edilebilir, yalnızca düşük kalıcı deformasyon değerleri elde etmek, çok yüksek sıcaklıklarda iyi yaşlanma direnci sağlamak ve elektrik özelliklerini iyileştirmek amacıyla peroksitle vulkanize edilir. EPDM'in ısı dengeliği (stability) yüksek sıcaklıklarda (>200° C)vulkanize edilebilmelerini sağlar. Bu durum tuz banyosunda sürekli vulkanizasyon için ilgi çekicidir. EPDM, reçineyle ve kion ile de vulkanize olabilir, bu sistemler iyi sonuçlar vermesine rağmen, az kullanılmaktadır.

EPM ve EPDM doymuş yapıda olduğundan, ısı, oksijen, ozon ve hava şartlarına karşı direnci çok iyidir. 150 ° C'de sürekli kullanılabilirler. Işığa ve ultraviyole ışınlarına karşı hassas olduklarından, açık renkli karışımlarda özel bir korumaya ve TiO₂, parafinik yağlar gibi özel bileşenlerin ilavesine ihtiyaç vardır.

EPM ve EPDM yüksek oranda dolgu maddesi ve plastifiyan kabul etmektedir. Bu özellikle düşük maliyetli ve düşük sertlik değerlerine (20 ÷ 30 ShA) sahip, ayrıca mekanik özellikleri çok iyi karışımlar elde etmek mümkün olmaktadır.

Etilen propilen kauçuklarının yağlara ve hidrokarbon solventlere dayanımı iyi değildir.

EPDM ' in doymamış elastomerlerle karışma özelliği kötüdür. Fakat düşük oranda

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

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 başta olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahiptir. (<http://www.timcorubber.com/definitions/index.asp>)

2.3.7. Nitril kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk butadien ve akrilonitril monomerlerinin kopolimerizasyonu ile elde edilir.

Nitril grubu polar özellik verir, bundan dolayı yağlara, solventlere dayanımı çok iyidir.

NBR, akrilik nitril oranına ve Mooney viskozitesine göre sınıflandırılır.

Ayrıca 3.monomerin metakrilik asit veya akrilik olduğu nitril kauçuklar vardır. Özellikle aşınma dayanımı çok iyidir. Yine aynı şekilde NBR hamuruna, PVC ilavesi ile, çok iyi ozon dayanımı özellikleri elde edilebilir.

NBR camsı geçiş sıcaklığı Tg, akrilik nitril oranına bağlı olarak, düşük oranlarda (%18) - 40 ° C 'den, yüksek oranlarda pozitif değerlere kadar değişebilmektedir.

Karışım hazırlanırken önemli oranda ısı ortaya çıktığından, mümkün olan en düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Ayrıca kükürdün NBR içinde çözünürlüğü yavaş ve dağılımı zor olduğundan, kükürdün karışım hazırlamada ilk başta konulması tavsiye edilir. (Anonim, 2001)

NBR, SBR ile aynı şekilde vulkanize olur. Fakat çözünürlüğünün kötü olmasından dolayı kullanılan kükürt oranı daha azdır.

NBR, SBR gibi amorf yapıda elastomer olduğundan, iyi mekanik özellikler elde etmek için takviye edilmeleri gerekir.

Akrilik nitril oranına bağlı olarak, yağa, solvente, 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.

Nitril kauçuğun ısıya dayanımı iyidir: 90 ° C'de sürekli olarak, 120 ° C'de 40 gün boyunca ve 150 ° C'de 3 gün boyunca kullanılabilir. Ozona dayanımı kötüdür, bu yüzden PVC ilavesi yapılır.

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.

NBR, polar olmayan kauçuklara göre önemli oranda yüksek elektrik özelliği gösterir. Bu yüzden elektrik izolasyon malzemesi olarak kullanılmaktadır.

NBR, conta, hortum, taşıyıcı bant, fren balatası imalatında, mil, silindir ve kazan kaplamalarında kullanılmaktadır.

2.3.8. Kloropren kauçuk (CR)

2-klor butadienin polimerizasyonu ile elde edilen CR, kükürt miktarına (tiuram tipi, merkaptan tipi), kristalizasyon eğilimine, polimerizasyon derecesine ve ön bağlama durumuna göre birbirinden farklılıklar göstermektedir.

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.

Klor kauçuklar, klor atomu sayesinde, en yaygın olarak metal oksitlerle vulkanize olurlar. Metal oksit olarak, çinko oksit ve magnezyum oksit kombinasyonu kullanılır.

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.

Klor atoma sayesinde, CR alifatik karakterli yağlara dayanımı çok iyidir ve kendi kendine sönme özelliğine sahiptir.

CR, otomotiv, kimya, inşaat ve makina sanayilerinde profil, hortum, conta, taşıyıcı takoz, V kayışı imalatında kullanılmaktadır. Kristalleşme eğilimi yüksek olanlar yapııştırıcı imalatında kullanılmaktadır.

2.3.9 Klorosülfone polietilen (CSM)

Klor ve kükürt dioksit ortamında 70-75 °C sıcaklıkta polietilenin klorlanması ile elde edilir. Ticari olarak % 25- 43 arası klor, % 0,8 - 1,5 arası kükürt içerir.

% 25 klor içeren tipler ısıya dayanıklı, % 35 klor içeren tipler aleve dayanıklı ürünlerde kullanılır.

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.

Konveyör kayışları, kimyasal madde içeren tank kaplamaları, kablo imalatı, tank kaplama, sanayi hortum imalatı ve otomotiv parçaları kullanım alanları içerisinde yer almaktadır.

2.3.10 Polysülfid kauçuklar (T)

“ 1.2 Diklor etan ” in, sodyum tetra sülfidle reaksiyonu sonucu üretilir. Thiokol Chemical co. tarafından üretilmektedir.

Alifatik, aromatik hidrokarbonlara, oksijenli sıvılara, hav, ozon ve ısıya dayanıklıdır. Gaz geçirgenliği düşüktür. Yapıştırıcı imalatında kullanılır. Mekanik özellikleri, düşük ısı özellikleri, kalıcı deformasyon değerleri zayıftır. Fiyatı pahalı ve koku veren özelliktedir. Tüm bu özellikleri polaritelerinden dolayı ortaya çıkmaktadır.

Macun imalatında, benzin ve yakıt hortumlarında, conta ve diyafram malzemelerinde ve silindir kaplamalarında kullanılmaktadır.

2.3.11 Akrilik kauçuklar

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.

2.3.12 Floro elastomerler (FKM)

1956 yılında vinil florür ve kloroflor etilenden % 60 florin içeren amorf polimer elde edilmiştir. Daha sonra kopolimer, termopolimer ve tetrapolimerler geliştirilmiş ve florin oranı % 65 – 70 'lere çıkartılmıştır.

Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilirler. Bünyesindeki flordan dolayı, yüksek derecede polar yapı ve doymuş özellik gösterirler. İçerdiği CF grubu etkisiyle ço iyi ısı, yağ ve yakıt mukavemeti sağlanmaktadır. 200 – 300 °C arası sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Aromatik hidokarbonlara, 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. İşlenmesi zor olan pahalı bir elastomerdur. Yüksek maliyetin kabul edebileceği, yüksek performans gerektiren yerlerde kullanılır. 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.

2.3.13 Epiklorohidrin kauçuklar (CO, ECO)

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.

CO yüksek miktarda klorometil grupları içerdiğinden daha yüksek vulkanizasyon hızı sağlanabilmekte ve daha yüksek polarlikelde 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.

Otomotiv endüstrisinde keçe, diyafram, membran, yakıt, sıcak su ve hava hortumları, vals kaplamalarında kullanılmaktadır.

2.3.14 Poliüretan kauçuklar (AU)

Poliüretan, bir isosiyanat ve bir alkolün reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu şekilde bi 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. 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 işlenebilen, kükürt ya da peroksitle çapraz bağlanabilen ve termoplastik tipleri mevcuttur.

Madencilik, inşaat, otomotiv ve makina sanayiinde aşınmaya dayanıklı parçaların üretiminde, ayakkabı tabanı, forklift tekerlekleri, kayışlar ve kaplamalarda kullanılır.

2.3.15 Silikon kauçuklar (Q)

Polimer diğer kauçukların aksine, silisyum ve oksijen zincirlerinden oluşur. Zincirler arası güçler zayıf olduğundan, gerilme sırasında kristallenme olmaz. Stabil bir yapı söz konusudur. Polisiloksanların katalizör yardımı ile kondenzasyona uğramaları sonucu, düz polimer elde edilir. Bu şekilde elde edilen polimer zincirleri Q harfi ile gösterilir.

60 ° C ile 2000 ° C arasında devamlı çalışabilme yeteneğine sahiptir. UV, ozon ve dış etkenlere karşı mükemmel dayanıklıdır. Çok iyi dielektrik özellikleri vardır. Zor yanıcılığa, iyi elastik özelliklere, kolay dayanabilirliğe ve fizyolojik bakımdan zararsızlık özelliklerine sahiptir.

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.

2.3.16 Termo plastik elastomerler (T.P.E)

Termoplastikler elastomerler, elastomerik yapıya sahip; fakat plastikler gibi değişimle işlenebilen ve şekil alabilen, kompleks yapıda, polimerik maddelerdir.

Yapılarında, kimyasal olarak birbirlerine molükül bazda bağlanmış birden fazla cins polimer bulunmaktadır.

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 cinci 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 prosese defalarca tekrarlanabilmekte ve kalıptan çıkan firede kullanılabilir. (<http://www.euronet.nl/users/mavdijk/afm.htm>)

Bir plastik gibi işlenebilen malzeme % 550 uzama ve 15 Mpa üzeri kopma mukavemeti verebilmekte, 35 Shore A ile 45 Shore D arası setlikte mamuller üretilebilmektedir. Yüksek ısı ve yağdaki performansları ile kalıcı deformasyon özellikleri termoplastik elastomerlerin yetersiz kaldığı özelliklerdir.

Termoplastik elastomerler mekanik parçalarda, hortum ve kablo, ayakkabı tabanı, otomotiv parçalarında ve gıda ve tıbbi malzemelerde kullanılır.

2.3.17 Hidrojene nitril kauçuk (HNBR)

Hidrojene nitril kauçuk, Nitril Kauçuk (NBR) polimerlerinden türetilir. Bu şekilde hazırlanan malzemelerin en önemli özellikleri yüksek mekanik güçleri ve aşınmaya karşı daha dayanıklı olmalarıdır. Ortam dayanıklılığı NBR'ninki gibidir. Kullanım sınırı 150 ° C ' dir. (www.skt.com.tr/malzeme.php?dil=t)

2.4 Elastomer Bileşenleri

Elastomerler belirli işlevleri olan katkı maddeleri ile karıştırılarak kullanılırlar.

Kauçuk karışımı istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk hamuru içindeki en önemli katkı maddesi, kauçuğu çapraz bağlayabilmek için gerekli vulkanizasyon elemanıdır. Bir kauçuk karışımından beklenen özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

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

Kauçuk karışımı, bitmiş üründen istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için uygun kauçuk (polimer) ve hammaddeler ile katkı maddelerinin seçilebilmesi ve birbiriyle karıştırılması işlemidir. Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılır.

Kauçuk teknolojisinde oranlar, ana hammadde olan polimerin (kauçuk) ağırlıkça 100 birim kabul edildiği bir esasa dayanır.

Bir reçete (formül)şunlardan oluşur:

Kauçuk

Dolgu maddeleri

Yumuşatıcılar

Proses Kolaylaştırıcılar

Yaşlanmayı önleyiciler

Vulkanizasyon Sistemi

Aktivatörler

Hızlandırıcılar

Pişiriciler

Geciktiriciler.

Diğer katkı maddeleri (Boyalar,koku vericiler,şişiriciler)

Her kauçuk karışımı, yukarıdaki maddelerin tamamının kullanılmasını gerektirmez, ancak kauçuk ile vulkanizasyon sistemini oluşturan maddelerin muhakkak bulunması gereklidir. (Anonim, 2003)

Koruyucu maddeler, ozon, oksidasyon, yaşlanma v.b. gibi etkenlere karşı gerek proseste, gerekse parçanın kullanımında hamuru korurlar.

Dolgu maddeleri, hamur maliyetini düşürürler ve hamuru takviye edici işlevleri vardır.

Yumuşatıcılar, hamurun viskozitesini düşürerek esnekliği arttırırlar.

Şişiriciler, pigmentler, yağlayıcılar gibi diğer katkı maddeleri ihtiyaç durumunda ilave edilebilir.

Kauçuk hamurunda kullanılan katkı maddelerinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması beklenmektedir:

- 1) İşlevlerini etkili bir şekilde yerine getirmeli,
- 2) Proses şartlarında bozunmamalı,
- 3) Ucuz olmalı
- 4) Zehirli olmamalı
- 5) Diğer katkı maddelerinin işlevlerine engel olmamalı,
- 6) Kusma (bleeding) ve çiçek açma (blooming) yapmamalı,

2.4.1 Pişiriciler

Charles Goodyear 1839 yılında, doğal kauçuğun kükürtle reaksiyona girmesi sonucu özelliklerinin değiştiğini keşfetti. Fakat bu prosesi işletemedi. Bu proses Thomas Hancock tarafından 1843 yılında Londra'da sonuçlandırıldı ve Roma Ateş Tanrısından esinlenerek, vulkanizasyon adı verildi.

Vulkanizasyon, üç boyutlu ağ oluşturarak elastomer zincirleri arasında çapraz bağlar meydana getirmek ve böylece makromolekül zincirlerinin birbirleri üzerinde kaymasını engellemek amacıyla yapılır. Çapraz bağ yoğunluğu, yani çapraz bağ sayısı, kauçuğun moleküler yapısına, kullanılan kimyasala ve aktivitesine, reaksiyon zamanına bağlı olarak değişir. Çapraz bağ yoğunluğunun vulkanize olmuş elastomerlerin mekanik özelliklerine etkisi Şekil 2.6 'de gösterilmiştir.

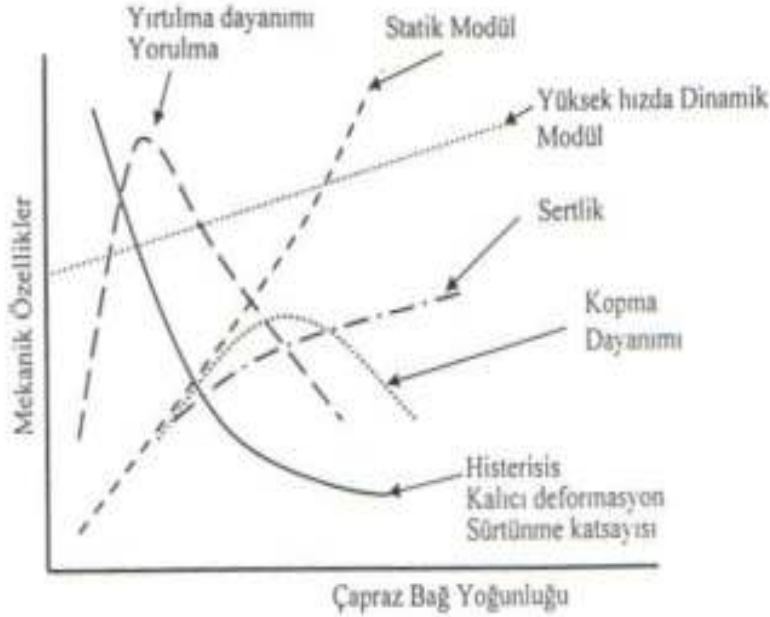
Vulkanizasyon sonrası, kauçuğun yapışkanlığının kaybolduğu, çekme dayanımının arttığı, solventlerde çözünmenin azaldığı, elastisitenin arttığı, sıcaklık hassasiyetinde azalma olduğu görülür.

Vulkanizasyon işlemi enerjiye, reaktif bölgelerin varlığı veya oluşturulmasına ve pişirici elemana ihtiyaç duyar. (Curchod J., 1984.)

Enerji yoğunlukla ısı kaynaklı (elektrik, buhar) olmakla birlikte, yüksek frekansla, ışınım ve düşük sıcaklıklarla vulkanizasyon yapılabilir.

Reaktif bölgelerin varlığı veya oluşturulması makromolekül zincirleri üzerinde çift bağlı karbon atomları, polar gruplar, kolay ayrılacak hidrojen molekülleri bulunmaktadır.

Pişirici olarak Peroksit, metal oksit, aminler gibi özel pişiriciler kullanılmakla beraber, kükürt aktivatör ve hızlandırıcılarla birlikte kullanılan en yaygın pişiricidir.



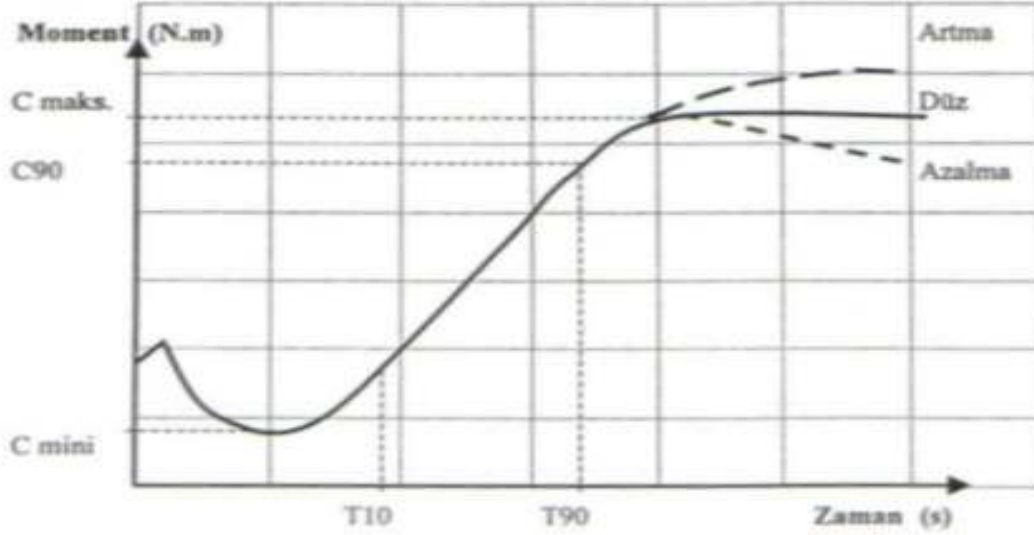
Şekil 2.6 Mekanik özelliklerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişmesi (Harris C.M.,1996)

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 2.7 deki eğri elde edilir. (Anonim, 2004)

Vulkanizasyon başlangıcında, kauçuk sıcaklığın etkisiyle yumuşar. C minimum değeri, karışım viskozitesini gösterir. Karışımın viskoziteis ne kadar düşükse, karışım kalıp gözlerini çok daha kolay dolduracaktır. Diğer taraftan çapak oluşumu, parça üzerinde hava kilitlemesi problemi oluşumu ve pişme süresinin artması gibi sakıncaları vardır.(Anonim, 2001)

T10, vulkanizasyon başlangıcına karşılık gelen zaman değeridir. Eğrinin eğimi vulkanizasyon hızını gösterir. Optimum vulkanizasyon, maksimum momentin (Cmaks) %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 başlar ve mekanik özelliklerde düşüşler olur.



Şekil 2.7 Reometre eğrisi (Harris C.M.,1996)

2.4.1.1 Kükürtle vulkanizasyon

Kauçukların büyük çoğunluğu molekül zincirlerinde çift bağ ihtiva ettiklerinden (doymamışlık), kükürt ile vulkanizasyon olabilmektedir. Kükürtle vulkanizasyon, günümüzde halen en çok kullanılan vulkanizasyon yöntemidir.

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.

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.

(Brydson, J.A., 1988)

Anilinden sonra, başka hızlandırıcılar kısa sürede bulunmuştur. Hızlandırıcılar pişme hızını ve verimini arttırlar. Hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir: (Metais J., 1998)

Yavaş hızlandırıcılar: Guanidin

Yarı-ultra hızlandırıcılar: Tiazol,Sülfenamid

Ultra hızlandırıcılar: Ditiokarbamat,Tiuram,Xantat

Guanidinler, tek başına kullanılabilirler, fakat diğer hızlandırıcılarla sinerji oluşturduklarında daha etkili olurlar. DPG (Difenilguanidin) ve DOTG (di-ortotolilguanidin) diğer yavaş hızlandırıcılardır.(Metais J., 1998)

Tiazoller, hızlı aksiyona girer, iyi yaşlanma özelliğine sahiptir. Fakat pişmeye başlama (Scorch) eğilimi vardır. Bu durum özellikle fırın karbon siyahı ihtiva eden karışımlarda önemli bir sorundur ve sülfenamidlerin bulunmasını sağlamıştır. MBT(2-Merkaptobenzotiazol) ve MBTS (Dibenzotiazol disülfid), ZMBT (çinko Merkaptobenzotiazol) ve SMBT(MBT sodyum tuzu) tiazol sınıfı hızlandırıcılardır. (Metais J., 1998)

Sülfonamidler, günümüzde en çok kullanılan hızlandırıcılardır. Çabuk pişme, iyi proses güvenilirliği ve kauçukta yüksek çözünürlülük özelliği vardır. CBS(N-Sikloheksilbenzotiazol-2-sülfenamid), NOBS (n-Oksidietilbenzoti-azol-2-sülfenamid), MBS(N-Mrfolinotioenzotiazol-2-sülfenamid)sülfenamid sınıfı hızlandırıcılardır.

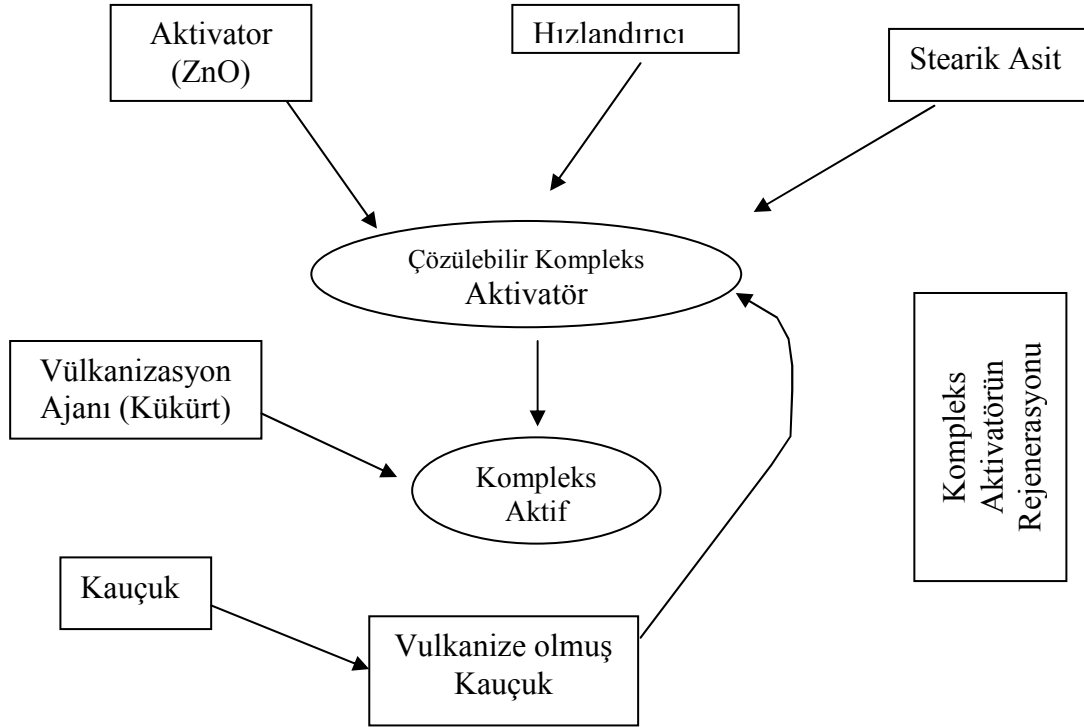
(Metais J., 1998)

Tiuram, Ditiokarbamat, Xantat çok güçlü hızlandırıcılardır. Doğal kauçukta ana hızlandırıcı olarak kullanılmak için çok hızlıdır. Lateks teknolojisinde kullanılmaktadırlar ve EPDM, IIR gibi dien kauçuklarda yavaş pişiricilerle birlikte kullanılabilir. (Metais J., 1998)

Son yıllarda Salisilik Asit , Benzoik Asit veya N-nitrosodifenilamin gibi geciktiriciler kauçuk hamurlarına ağırlıkça 0,5 ÷ 2,0 birim ilave edilmeye başlanmıştır. Geciktiriciler pişmeye başlama sorunlarını azaltırlar ve pişme hızında düşmelere neden olurlar. Erken pişme önleyicilerin yetmişli yıllarda bulunmasıyla, pişmeye başlama sorunları giderilmiştir. Ayrıca bu kimyasalların pişme hızında önemli bir etkisi bulunmaktadır. N-ftalamid en önemli erken pişme önleticisidir.

Vulkanizasyon Mekanizması : Çinko oksit en çok kullanılan aktivatör olmasına rağmen, kauçukta çözünürlüğü iyi olmadığından, çözünürlüğü arttırmak için stearik asit ilave edilir. Çinko oksit ve stearik asit birleştirilerek kompleks aktivatörü oluşturur ve bu kompleks

aktivatör hamurda çözünürdür. Bu ürün daha sonra kükürdü kauçuk zincirine transfer eder. Şekil 2.8 'te vulkanizasyonun genel şeması gösterilmiştir. (Curchod J., 1984)



Şekil 2.8 Vulkanizasyon mekanizması

Vulkanizasyon Sisteminin Bileşimi : Kükürtle vulkanizasyon sisteminde ağırlıkça 100 birim kauçukta 0,5 ile 0,3 birim arasında kükürt kullanılmaktadır. Çinko oksit için bu oran 1 ile5; Stearik asit içinse 1 ile 3 birimdir. Ayrıca farklı tipte hızlandırıcılar da toplamda 3 birime kadar ilave edilebilir. Öte yandan, hızlandırıcılar ile kükürdün oranı ters orantılıdır. Sentetik kauçuklarda doğal kauçuğa göre daha fazla hızlandırıcı kullanılmaktadır. (Curchod J., 1984)

Tablo 2.2 ' de görüldüğü gibi, hızlandırıcıların miktar ve yapısına ve ayrıca kükürt miktarına göre çapraz bağların yapısı farklılık göstermektedir.

Karbon-Kükürt molekülleri arasındaki bağ enerjisi 268 kJ / mol iken, bu değer kükürt-kükürt arasındaki bağ için 205 kJ/mol'dur. Fakat peroksitli vulkanizasyonda oluşan karbon-karbon bağının enerjisi 352kJ/mol'dur. (Curchod J., 1984)

Kükürt oranı zengin ve yüksek oranda polisülfür köprüler ihtiva eden vulkanize olmuş karışımlar çok iyi elastiklik ve iyi esneme dayanımı özelliklerine sahiptir. Fakat yaşlanma dayanımları kötüdür. Diğer yandan kükürt oranı az, etkili veya yarı etkili olarak adlandırılan vulkanizasyon sistemlerinde, ısıl dayanımı çok iyi, özellikle sıcakta basma kuvveti altında

kalıcı deformasyonu düşüktür. (Curchod J., 1984)

Bağ Yapısı	NR 100 Çinko Oksit 5 Stearik Asit 1			
	S 2,5 MBT 1	S 2,5 DTMT 0,5	S 2,5 CBS 0,5	S 0,4 MBT 6
Monosülfür	% 0	% 56	% 0	% 90
Disülfür	% 67	% 11	% 20	% 10
Polisülfür	% 33	% 33	% 80	% 0

Tablo 2.2 Vulkanizasyon sisteminin bağ yapısına etkisi (Brydson, J.A., 1988)

2.4.1.2 Peroksitle vulkanizasyon

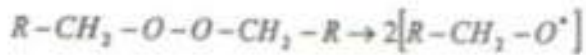
Peroksit, molekül zincirlerinde çift bağ bulunmayan (doymuş) elastomerlerin (EPM, CR..) vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca sağlam karbon-karbon bağ yapısı ihtiva ettiğinden, dien elastomerlerde düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısıl dayanımı özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır. Nadir olarak kullanılan anorganik ve silisyum organik peroksitlerin yanı sıra, günümüzde yaygın olarak organik peroksitler (Dikümil,Benzoil,Di-tertiobutil) kullanılmaktadır. (Brydson, J.A., 1988)

Peroksitle vulkanizasyon mekanizması 3 aşamadan oluşur.

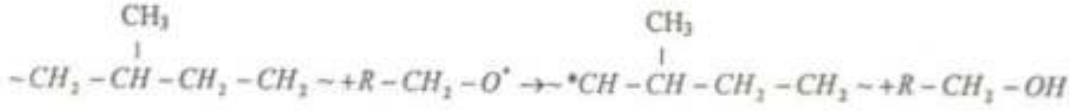
- 1) Peroksit radikallere ayrılır
- 2) Polimer zincirinden hidrojen ayrılır.
- 3) Polimer çapraz bağlanır.

Aşağıda etilen-propilen kopolimerleri (EPM) için vulkanizasyon aşamaları gösterilmiştir. (Curchod J., 1984)

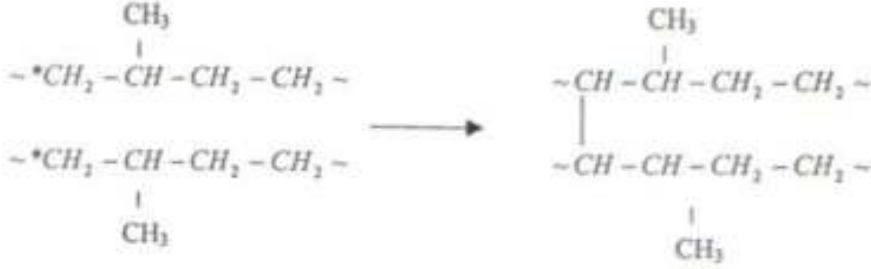
Başlangıçta peroksit radikallere ayrılır.



Polimer zincirinden hidrojen ayrılması



Polimerin çapraz bağlanması.



Çapraz bağ yoğunluğu önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Dien tipi kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda olduğu gibi, hızlandırıcılarla daha hızlı ve daha yoğun bir çapraz bağlanma elde etmek mümkün değildir. Hızlı reaksiyon ancak artan sıcaklıkla mümkündür. 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 özellikleriolumlu 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. (Brydson, J.A., 1988)

2.4.1.3 Diğer vulkanizasyon yöntemleri

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 tiuram sınıfı bir hızlandırıcı da ilave edilebilir. (Brydson, J.A., 1988)

Formofenolik reçinelerle ve kionin dioksinlerle vulkanizasyon; özellikle butil kauçuklara (IIR) iyi ısı dayanımı (160 °C) özelliği kazandırmak amacıyla kullanılır. Ancak pişme süreleri çok uzundur. (Brydson, J.A., 1988)

Amin ve metal oksit sabunları ile vulkanizasyon, ACM (poliakrilik Kauçuk) ve EACM (Etilen Akriyat Kauçuk) elastomerlerde kullanılır. (Brydson, J.A., 1988)

Tablo 2.3 'de elastomerler ait uygun vulkanizasyon sistemleri gösterilmiştir.

2.4.1.4 Vulkanizasyon maddeleri

Kükürt: Uzun polimer zincirlerinin köprüler ile bağlanması ile oluşturduğu üç boyutlu yapı vulkanizasyonla sağlanmaktadır. Köprü rolünü üstlenen kükürt molekülleri uzun zincirlerle birbirine bağlanarak yapının sağlam, dayanıklı ve elastik olmasını sağlarlar. (<http://www.naval-technology.com/contractors/noise/smac2/>)

Vulkanizasyon için kullanılan kükürt

- 1) %99.5 saflıkta olmalı
- 2) Max. %0,5 kül içermeli
- 3) Asidik maddeler içermemelidir.
- 4) Orta irilikte tane büyüklüğüne sahip olmalıdır.

Kükürt NR ve SBR 'de oda sıcaklığında çözünürken, NBR ve CBR'de daha az çözünür. Yüksek ısıda kükürdün kauçuk içerisindeki çözünürlüğü artmaktadır. Örneğin SBR de 25 ° C oda sıcaklığında % 1 kadar çözünen kükürt, 40 °C sıcaklıkta % 2 oranında çözünür. Karışımın depolanması sırasında sıcaklığın düşmesiyle çözünürlük azalmakta ve serbest kalan kükürt tabakalar arasında birikerek istenmeyen yüzey kusmalarına sebep olmaktadır. Dinlendirilmiş hamurda görülen beyazlama "Bloomng" in meydana gelmesi bu sebeptendir. Bu durum tabakalar arasında yapışmayı önlediğinden konfeksiyon işlemlerinde zorluklara neden olur. Tabakalar arasında homojen dağılımın olmaması yüzünden overcure merkezleri oluşturmakta bunun sonucu istenmeyen ön vulkanizasyon tehlikesi ortaya çıkarmaktadır.

Bu sakıncaların giderilmesi için lastik kimyasalları arasında çözünmez kükürt olarak bilinen (insoluble sulfur) kükürt geliştirilmiştir. Çözünmez kükürt karbon sülfürde % 65- % 95 çözünmeyen kükürt olarak tanınır. Çözünmez kükürt zamanla ve yüksek ısı ile normal kükürde (rubber maker sulfur) haline dönüşür.

(<http://www.freepatentsonline.com/6512051.html>)

Tablo 2.3 : Elastomerlere göre kullanılan vulkanizasyon sistemleri (Smith, L.P., 1993)

ELASTOMERLER	KÜKÜRT		PEROKSİT	METAL OKSİT	DİAMİN+ KOAJAN	REÇİNE	SABUN	BİS- FENOL
	KLASİK	ETKİLİ						
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

Kükürt çiçeği:

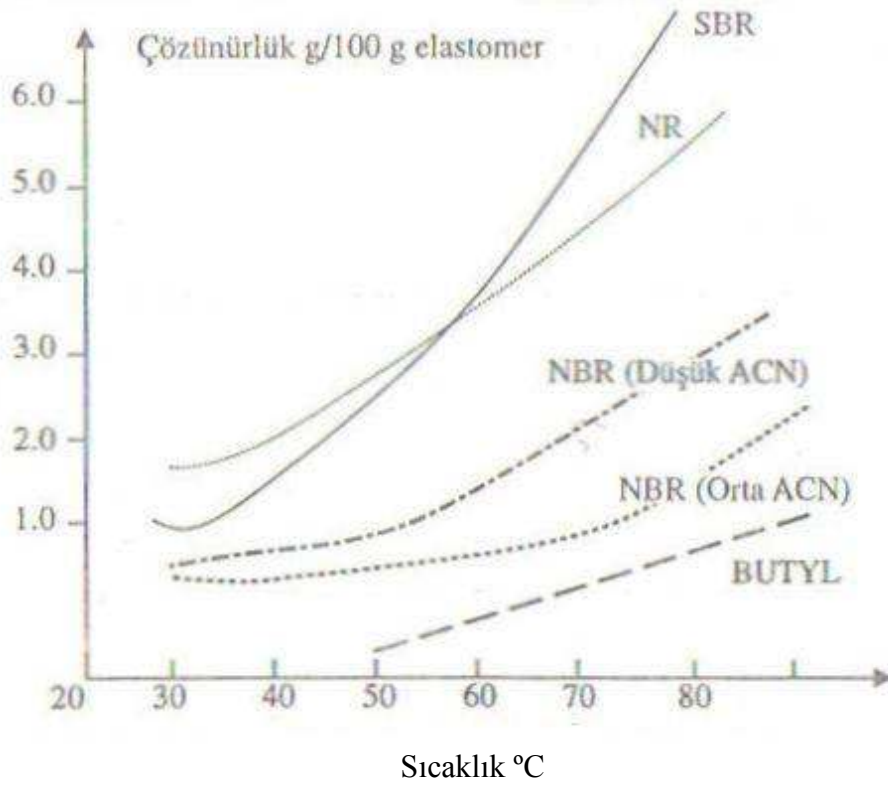
Süblümlerşme yolu ile elde edilmektedir.Çözünmeyen kükürt yüzdesi % 33 ‘tür. Kusma ‘nın (blooming) önlenmesi amacı ile kullanılır.

Yağlı kükürt(Oil treated):

Tozlaşmanın önlenmesi, tartım işleminin kolaylaşması ve kükürdün karışımdaki dağılımının kolaylaşması amacıyla aromatik ve parafinik yağlarla belirli oranlarda karıştırılarak elde edilen kükürttür.

Kükürt klorür :

Genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemlerinde kullanılır. Kükürt aktif halde bulunduğundan, parçalanmasına gerek yoktur.
(http://www.chemconsultants.org/sem_10.html)



Şekil 2.9 Kükürdün çeşitli elastomerlerdeki çözünürlüğü (Anonim, 2001)

Kükürt verici sistemler:

TMTD, morfolin, tioplastlar kükürt verici sistemlere örnek olarak verilebilir. Bunlar ısıtıldıkları zaman parçalanıp, aktif kükürt salarlar. Çok esnek ve elastik parçaların üretiminde kükürtsüz ya da çok az bir miktar kükürt ile birlikte kullanılır.

Organik peroksitler:

Silikon, EPM, PU, EVA, PE gibi kükürtle bağlanması mümkün olmayan ya da EPDM, NR, SBR ve NBR gibi kükürtle de vulkanize olabilen kauçukların vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Az bir miktar kükürt Co-Agent olarak tavsiye edilebilir. Isıya dayanıklı, düşük kalıcı deformasyon özelliği istenen parçaların imalatında kullanılmaktadır.

Avantajları:

- Karışımın depolanması sırasında yanma eğiliminin az olması,
- Yüksek sıcaklıklarda hızlı vulkanizasyon,
- Reversiyona karşı dayanıklı olması
- Basit formülasyonlar oluşturması, Yüksek sıcaklıklarda düşük kalıcı deformasyon değerleri,
- İyi elektriksel özellikler.

Peroksitler, oksijene karşı duyarlı olduklarından, bir taraftan çapraz bağlanma yaparken, diğer taraftan oksitleyici özelliklerinden dolayı C – C bağlarını koparıp depolimerizasyona sebep olurlar.Çoğunlukla ilave vulkanizasyona (post - cure) ihtiyaç gösterirler.

Kinon dioksimler ve fenolik reçineler:

Özellikle butyl kauçuk gibi düşük doymamışlık özelliğinde kauçuklarla birlikte kullanılmaktadır. Butyl kauçuğun kükürtle yapılan vulkanizasyonunun yavaş olması, bu maddeler ile vulkanizasyon yapılmasını sağlamaktadır. Mükemmel ısı ve buhar dayanımı sağlamaktadır. Bu yüzden pişirme tulumları, hortum malafaları ve yüksek ısıda çalışan lastik parçaların imalatında kullanılır.

2.4.1.5 Hamurun geç pişmesine neden olan etkenler

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

Yağlar: Asidik yapıda yağlar veya yüksek yağ kullanımı vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirmektedir; bu nedenle reçetede ilave hızlandırıcılara yada hızlandırıcı oranının arttırılmasına gereksinim vardır.

2.4.1.6 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 işlenmesi zor, hatta imkansızdır. Erken pişme tehlikesini ortadan kaldırmak için, reçetelere geciktirici adı verilen kimyasallar ilave edilir. Geciktiriciler asidik yapıdadır ve yanma (scorch) zamanını uzatır. Bu durum optimum pişme zamanının da uzamasına sbep olur. Genellikle iki tip geciktirici vardır:

Asitler : Ftalik anhidrit, salisilik asit, benzoik asit

Nitrozo bileşikleri : N-nitrozo di fenilen amin (NDPA)

Ftalik anhidritin geciktirme etkisi daha iyidir, benzoik asidin kauçuktaki çözünürlüğü fazla olduğundan,daha yüksek oranda kullanılması gerekir.

NDPA tipinde olanlar, aslında sülfenamid türevidir. Yalnız scorch zamanını uzatırlar. Optimum pişme zamanında bir değişiklik olmamaktadır. 0,45 phr üzerinde kullanıldığı

zaman, kalıcı deformasyon ve modülüs değerlerine olumsuz etki yaparlar. Bunun sebebi çapraz bağlanma yoğunluğunu düşürmeleridir.

Isı ve zaman hamur pişmesine önemli yönde etki eder. Vulkanizasyon reaksiyonunda çapraz bağlanma özelliğinin en önemli işlevi ısıdır. Reaksiyon zamanı ve hızı, ısıdan çok etkilenir. Vulkanizasyon zamanının tayini, en iyi şekilde reometrelerle sağlanır. Bu test cihazlarıyla elde edilen vulkanizasyon eğrisinin % 90 lık kısmından optimum pişme zamanı tespit edilebilir.

Bu olanağa sahip olamadığımız takdirde, kabaca vulkanizasyon zamanını hesaplama yöntemi şu şekilde yapılmaktadır :

150 °C ‘ de 10 dakikada vulkanize edilen bir karışım

160 °C ‘ de 5 dakikada,

140 °C ‘ de 20 dakika da vulkanize edilmelidir. Bu az bir hata ile kabul edilen bir ısı zaman ilişkisi hesaplama yöntemidir. Isılar bu uygulamaya göre değiştirilirse, yanma riskleri azaltılabilmektedir.

Rejenerasyon : Vulkanizasyonun tam aksine, önceden kurulmuş olan çapraz bağ yapısının açılması demektir. Karbon kükürt bağlarının açılması için gerekli olan enerji sağlanarak, bağlar kopartılır. Genellikle kuru buhar ortamda, 5-10 atm. buhar basıncında, 240 - 250 °C sıcaklıkta, 4 - 8 saat işlem yapılır. Bazı kimyasal maddeler kullanılarak ısı ve zaman düşürülür.

Rejenelerin kullanım amacı tabii ve sentetik kauçuklarda karışım maliyetini düşürmek ve işlem kolaylaştırmaktır.

Rejenerasyonda kullanılan maddeler aşağıdakilerdir :

Elyaf gidericiler : Sodyum hidroksit, kalsiyum ve çinko klorür gibi maddeler olup kord bezi gibi elyafları çözerler.

Yumuşatıcılar: Stearik asit, oleik asit gibi yağ asitleri ve petrol yağlarıdır.

Yapışkanlık vericiler: Kauçuğun iç yapışkanlığını sağlar. Çam katranı, kömür katranı, hidrokarbon ve kolofan reçinlerden oluşur.

Çoğaltıcılar : Asfalt ve ucuz reçinelerden oluşur. Düşük fiyatlı maddelerdir.

Aktif reaksiyon maddeleri: Vulkanize olmuş kauçuğun içerisindeki çapraz bağların parçalanmasını sağlayan maddedir. En etkili olanı ksilil di sülfürdür.

2.4.2 Dolgu maddeleri

Kauçuklara, kuru toz halinde katıla çok küçük tane boyutlu maddeler, güçlendirici ya da dolgu maddeleri olarak tanımlanır. Bu maddeler kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturma ve renklendirilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır. (Savran,H.1997)

“ Güçlendirici Tesir ” ifadesinden , polimer molekülleri ile etkileşime giren dolgu maddelerinin, karışımın fiziksel ve mekanik özelliklerini (kopma mukavemeti, modülüs, yırtılma ve aşınma mukavemeti) güçlendirmelerini anlıyoruz. Örneğin; hiçbir dolgu maddesi içermeyen saf SBR kauçuktan oluşan bir karışımın kopma mukavemet i değeri 25- 30 kg/cm² olarak test edilmesine rağmen, belirli bir oran ve özellikte karbon siyahı ile takviye edilmesi halinde bu değer 200 kg/cm² ‘ye ulaştığını görmekteyiz.

Kauçuğu güçlendirici dolgu maddeleri ile dolgu görevi gören maddelerin birbirinden ayrılması ve güçlendirmenin tarifi konusunda kauçuk ile uğraşanlar arasında tam bir fikir birliği sağlanamamıştır. Örneğin; karbon siyahları, güçlendirme bakımından, kauçuk yapısına giren en önemli dolgu maddeleri olmasına rağmen N 880 FT ve N 990 MT olarak bilinen karbon siyahlarının, kauçuğu güçlendirme etkileri yoktur.

2.4.2.1 Dolgu maddelerinin sınıflandırılması

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 üçe ayırmak mümkündür .

- 1) Aktif dolgu maddeleri (Güçlendirici)
- 2) Yarı aktif dolgu maddelei (Kısmen güçlendirici)
- 3) İnaktif dolgu maddeleri (Güçlendirici etkisi olmayan)

Ayrıca kimyasal yapılarına, tabii ve sentetik menşeli olmalarına ve elde edilmiş

metotlarına göre de aşağıda gösterildiği gibi bir sınıflandırma yapmak mümkündür.

A . Tabii dolgu maddeleri

- a. Kalsiyum karbonat (kireçtaşı, tebeşir, mermer),
- b. Kalsiyum ve magnezyum silikat (Talk, dolomit),
- c. Amorf silika,
- d. Kil(kaolin),
- e. Diatome toprağı
- f. Uçucu maddesi az bitümlü kömür

B. Sentetik çöktürmeyle elde edilen dolgu maddeleri

- a. Kalsiyum karbonat,
- b. Silis asidi,
- c. Sodyum alüminyum silikat,
- d. Kalsiyum silikat,
- e. Alüminyum trihidrat,

C. Gaz fazda, alevli işlemlerle(pirojenik)elde edilen dolgu maddeleri

- a. Karbon siyahları,
- b. Silikalar (susuz),
- c. Çinko oksit,
- d. Magnezyum oksit,
- e. Alüminyum oksit,

D . Yüzey işlem görmüş dolgu maddeleri

- a. Yüzey işlem görmüş kalsiyum karbonatlar ve killer,
- b. Kalsine edilmiş killer ve silikalar,
- c. Silikalanmış killer (Coupling agent)

Karbon siyahının kullanılmaya başlanması ile birlikte çinko oksit ve magnezyum oksit pahalı ve spesifik graviteleri yüksek olması nedeniyle, dolgu maddesi olarak önemlerini yitirmiştir. Kauçuk sanayiinde aktivatör olarak kullanılmaktadır. Bu maddeler içerisinde karbon siyahları en önemli yeri almaktadır. Dünyada kauçuk sanayiinde tüketilen karbon siyahları diğer dolgu maddelerinin tüketiminden üç kat fazladır. Tüketim bakımından karbon siyahlarını sırasıyla, kaolin, kalsiyum karbonat ve silika türleri izlemektedir.

2.4.2.2 Dolgu maddelerini tanımlayan özellikleri

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler aşağıdakilerdir:

- 1) Spesifik gravite,
- 2) Tanecik büyüklüğü,
- 3) Yüzey alanı,
- 4) Yapı özellikleri

Bunlara ilave olarak dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından aşağıdaki özelliklerinde bilinmesinde fayda vardır.

- a. Isıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı,
- b. Kül miktarı,
- c. Suda çözünebilen madde miktarı,
- d. Asidik veya bazik olması,
- e. Nem miktarı

Bu özellikler dolgu maddelerinin vulkanizasyon üzerine etkisi bakımından önemlidir.

Spesifik gravite : Kauçuktan elde edilen mamulün son ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. El topları bu konuya örnek olarak verilebilir. Yüksek spesifik graviteye sahip bir dolgu maddesinden yapılan ürünün, daha düşük spesifik graviteye sahip dolgu maddesinden yapılmış ürüne göre daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektirdiğinden ağırlığı fazla olacaktır. Örnek olarak aynı reçetenin değişkenleri sadece barit (Baryum sülfat) ve kaolin olduğu zaman ve aynı oranda kullanılma durumunda baritin spesifik gravitesi kaolinden daha fazla olduğu için baritten üretilmiş mamul daha ağır olacaktır. Bu özellik bitmiş ürünün maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir. Tablo 2.4 'de kauçuk sanayiinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin spesifik graviteleri verilmektedir.

Tane büyüklüğü ve dağılımı: Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünde en önemli parametrelerinden biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Bir nanometre, milimetrenin milyonda biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1- 5000 nanometre arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1 –100 nanometre arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı taneleri ufaldıkça, birim hacimdeki yüzey artacağı için, daha kolay ve

daha fazla absorbe edileceğinden, renk koyulaşır ; bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu renkte olurlar.

Tablo 2.4 Kauçuk sanayiinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin spesifik graviteleri (Anonim, 2001)

Dolgu Maddesi	Sp.Gr (gr/cm³)
Karbon siyahları	1,8
Silikalar	2,0
Kalsiyum karbonatlar	2,7
Kaolin	2,6
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksit	2,4

Yüzey alanı: Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğunun ifadesidir; bunun dışında, birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır. (m² / cm³)

Yüzey alanı tayin etmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. En pratik yöntem dolgu maddesi ile yağ karışımının bir spatula ile ezilerek iyi bir hamur oluşuna kadar dolgunun yağ absorblama kapasitesinin tayin edildiği metottur.

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen ve BET değeri adı verilen metot, düşük sıcaklıklarda azot gazı absorblanması esasına dayanır. Azot içerisinde (m²/g) olarak dolgunun yüzey alanıdır.

BET	10 m ² /g	aktif olmayan dolguları
BET	10 - 60 m ² /g	arası yarı aktif dolguları
BET	60 m ² /g	aktif dolguları
BET	100 m ² /g	çok aktif dolguları ifade eder.

Bir diğer yüzey alanı ölçme metodu, iyod absorpsiyonudur. Havasız bir ortamda karbon siyahının kurutulması esasına dayanır. Yöntem (m²/g) cinsinden yüzey alanı ifade eder.

Yağ absorpsiyonu ile yüzey alanı belirlemede kullanılan en yaygın metot DBP (Dibutilftalat) absorpsiyonudur. 100 gram dolu içerisinde absorblanan DBP 'nin cm³ olarak

hacmidir. Bu yöntemle tanecik büyüklüğü 6000-7000 nanometre arasında öğütülmüş kalsiyum karbonat ile tanecik büyüklüğü 100 nanometre civarında çöktürülmüş kalsiyum karbonat birbirinden ayırt edilebilmektedir.

Yapı özelliği : Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturulması sonucunda dolgu maddesi bir kazanmaktadır. Karbon siyahları için bu yapı üretim sırasında gaz fazda oluşmakta ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde bu yapı, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek, deforme olmasıyla ve yeni kümeler meydana getirmesiyle oluşmaktadır. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazla ise yapı da o kadar fazla olmaktadır. Tablo 2.5 ' de bazı dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları gösterilmektedir. (Anonim, 2001)

Tablo 2.5 Dolgu maddelerinin kapladıkları yüzey alanları

Tip	Yüzey alanı (m ² /g)
N 550 Karbon siyahı	20-45
N 330 Karbon siyahı	65-150
Pirojenik silis asidi	45-175

2.4.2.3 Karbon siyahı ve sınıflandırılması

Karbon siyahı başta doğal gaz ve ham petrol olmak üzere, katran, damıtma artığı yağların tamamlanmamış yanması ile elde edilir.

Karbon siyahlarının kuvvetlendirici pigment olarak keşfi, 1904 yılında İngiltere'de Mote, Mathews ve diğer bilginler tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme sonucu, karbon siyahları, 1910 yılında oto lastiği imaline girerek lastiğin kullanım ömrünü uzatmıştır.

Dünyada üretilen karbon siyahlarının % 95 ' i kauçuk sanayiinde tüketilmektedir. Kauçuk sanayi dışında plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve adsorban madde olarak kullanılmaktadır. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısıl bozunması sonucu elde edilir. Küre şekline benzer parçacıkların (100- 800 A° büyüklüğünde) kolloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Tane büyüklüğü elektron mikroskobu ile ölçülmektedir. Tanecik ölçümü 1200 – 1500 arası partikülün 50000-75000 arası ölçüde büyütülmesi ile sağlanmaktadır.

Karbon siyahları; fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilen üretim sisteminin ürünleridir.

Fırın siyahları : Orta büyüklükte, tanecik büyüklüğü 18 –85 nanometre arasında olan karbon siyahlarının elde edilmesinde kullanılır. Ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200-1600 ° C sıcaklıkta yakılmasıyla elde edilir. Ürün, önce filtre edilmekte, sonra siklon ayırıcılardan geçirilip, uçucu gazlardan ayrıldıktan sonra kurutulmaktadır. PH değerleri 6,5 –10 arasında değişmektedir. Fırın siyahları, kauçuk sanayiinin kullandığı temel karbon siyahıdır. Karbon siyahı üretiminin % 95 ‘ ini oluşturmaktadır. En bilinen tipleri ISAF, HAF, FEF, GPF ve SRF ’ dir. Son harf ‘F’ İngilizce’deki fırın anlamına gelen ‘FURNACE’ den gelmektedir.

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 civarında-dadır. 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. En önemli tipleri EPC veMPC ‘dir. Sonundaki ‘ C ‘ harfi İngilizce ‘ de kanal anlamına gelen ‘ CHANNEL ‘ den gelmektedir.

Termal siyahlar : Hidrokarbonların ısı tesiri ile bozunması sonucu elde edilen karbon siyahlarıdır. Orta tane büyüklüğünde karbon siyahı elde edilmesinde kullanılır. Bunlara örnek olarak FT ve MT karbon siyahları verilebilir. Sonundaki ‘ T ‘ harfi İngilizce ‘ de ısı anlamına gelen ‘ THERMAL ‘ kelimesinden gelmektedir.

Asetilen siyahı da termal siyah türlerindedir. Ekzotermik bozunma (800 – 1000 °C) sonucu elde edilmektedir. HAF tipi karbon siyahı özelliklerine benzemektedir.

Karbon siyahı taneleri birbirine zincir şeklinde bağlanarak, kümeler oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Kümeleşme ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir.

Yüzey aktiviteleri, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen içeren gruplarla ilgilidir. Kanal siyahlarının yüzeyinde fazla oksijen bulunduğundan, yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Fırın ve termal siyahlarında, oksijen miktarı düşük seviyede olduğundan, normal yüzey aktivitelerine sahiptir. Tablo 2.6 Degussa firmasının üretimi olan ve Corax ticari adıyla bilinen karbon siyahlarının genel özelliklerini vermektedir.

Tablo 2.6 ‘ de görüldüğü gibi tanecik büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı art-

maktadır. (Anonim, 2001) Bu iki özelliğin kauçuğu güçlendirme etkileri oldukça fazladır. Takviye özelliği en yüksek olan karbon siyahı türü N 110 SAF olmasına rağmen, kauçuk sanayiinde kullanımı oldukça sınırlıdır. Bunun en önemli sebebi, bu karbon siyahının, kauuk içerisinde homojen aşınma ve yırtılma mukavemetlerinden dolayı oto lastiği imalatında kullanılmaktadır. N 550 FEF karbon siyahı, ekstruzyon işlemleri için geliştirilmiştir. N 660 GPF ve N 762 SRF türleri daha genel amaçlı karbon siyahlarıdır.

Kauçuk karışımına doldurabilme ve işlenebilme özelliklerinden dolayı, birçok lastik eşya üretiminde kullanılmaktadır. N 880 FT ile N 990 MT karbon siyahları, en düşük güçlendirme özelliğine sahip olanlardır; bununla birlikte, esneklik, düşük kalıcı deformasyon ve ısıya dayanıklı mamullerin üretiminde kullanılmaktadır. Belirli bir tip karbon siyahı seçerken işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulmalıdır. Genel olarak karbon siyahı özelliklerinin her biri işlenebilirlik ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir.

Tablo 2.6 Kauçuk sanayiinde çok kullanılan fırın siyahlarının özellikleri

ÖZELLİK	N 110	N 220	N 330	N 550	N 660	N 762
İyod Absorbsiyonu (mg/g)	151	121	82	43	36	30
CTAB no (m ² /g)	128	111	83	43	37	32
N yüzey alanı (m ² /g)	145	115	82	42	35	29
DBP absorpsiyonu (m ² /g)	114	114	102	121	90	65
Uçucu madde (% max)	2,0	1,8	1,2	1,2	1,2	1,2
Kül (% max)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nem	1,2	1,2	1	0,8	0,8	0,8

Karbon siyahı ihtiva eden vulkanize olmuş kauçuğun özellikleri; karbon siyahının tane büyüklüğüne, yapısına, karbon siyahı oranına ve elastomer tipine bağlıdır.

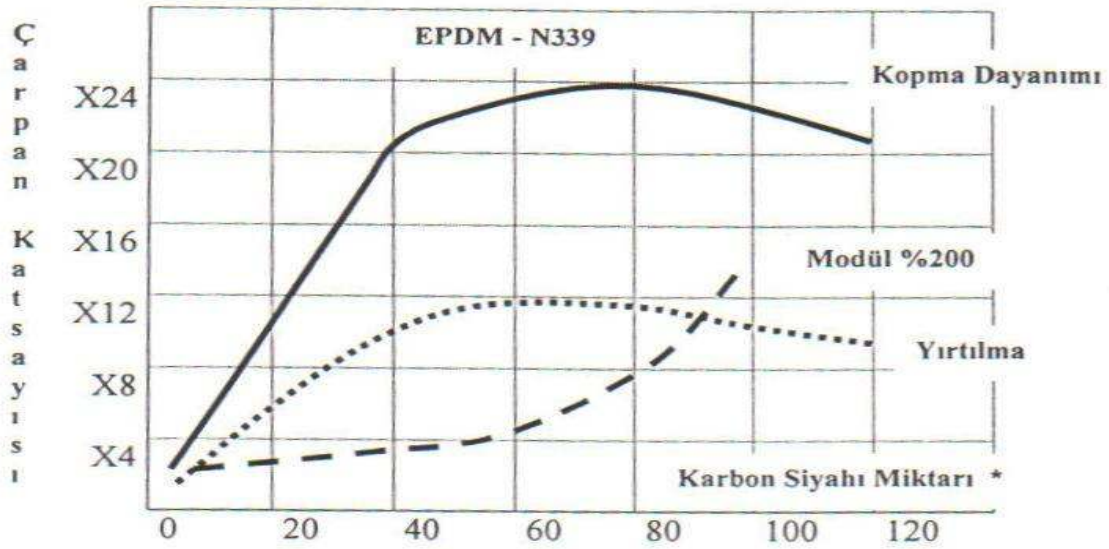
Tane büyüklüğü küçüldükçe, yani yüzey alanı arttıkça, kopma dayanımı, aşınma ve yorulma dayanımı artar ayrıca tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenebilirliği kolaylaşmasına rağmen fiziksel özellikleri arttırmak için tane büyüklüğünün küçük olması gerekmektedir.

Karbon siyahının yapısı, karbon siyahı tanesindeki tesirsiz hacmin oranı olarak ifade edilebilir. Karbon siyahının yüksek, normal ve düşük olmak üzere 3 farklı yapısı vardır. Yüksek yapı yüksek tesirsiz hacim oranına tekabül eder. Tablo 2.7 ' te tane büyüklüğünün ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğun özelliklerine etkisi gösterilmektedir. (Metais J., 1998)

Karbon siyahı oranının mekanik özelliklere etkisi EPDM ve N339 karbon siyahı için

Şekil 2.10 'de gösterilmiştir. Karbon siyahı miktarı, ağırlıkça 100 birim elastomer miktarına (pphr :pieces per hundred rubber) göre, 80 birime kadar kopma dayanımını arttırır, bu değerden sonra artan karbon miktarı ile azalmaya başlar.Yırtılma dayanımı 80 birime kadar artar, bu değerden sonra azalmaya başlar. Modül % 200 (% 200 şekil değişim oranına karşılık gelen gerilme değeri) karbon miktarının artmasıyla artar. (Metais J., 1998)

Karbon siyahı ASTM D – 175 standardına göre tanımlanmıştır. Kodlama 4 haneden oluşur. İlk hanede S veya N harfi bulunur. S harfi yavaş pişen asidik kanal siyahını, N harfi normal pişen nötr veya bazik siyahları gösterir. 2. hane tane büyüklüğü ile ilgilidir. Rakam büyüdükçe, partikül çapı büyür. 3. hane karbon siyahının yapısı ile ilgilidir. 4. hane aynı gruptaki karbon siyahının ikincil özelliklerini ayırt etmede kullanılır.



* : 100 ağırlık birimi elastomerde kullanılan karbon siyahı miktarı (pphr)

Şekil 2.10 Karbon siyahının mekanik özelliklere etkisi (Anonim, 2001)

Tablo 2.7 Tane boyutu ve yapısının vulkanize olmuş kauçuğun özelliklerine etkisi (Anonim, 2001)

Özellik	Tane boyutu küçülünce	Yapı büyüyünce
Pişme 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	Düşük
Esneme dayanımı	Artar	Azalıır
Rezilyans	Azalıır	Düşük
Kalıcı deformasyon	Düşük	Düşük
Isınma	Artar	Çok az artar
Elektrik iletkenliği	Artar	Düşük

Karbon siyahı ASTM D – 175 standardına göre tanımlanmıştır.Kodlama 4 haneden oluşur. İlk hanede S veya N harfi bulunur. S harfi yavaş pişen asidik kanal siyahını, N harfi normal pişen nötr veya bazik siyahları gösterir. 2. hane tane büyüklüğü ile ilgilidir. Rakam büyüdükçe, partikül çapı büyür. 3. hane karbon siyahının yapısı ile ilgilidir. 4. hane aynı gruptaki karbon siyahının ikincil özelliklerini ayırt etmede kullanılır.

2.4.2.4 Karbon Siyahı Dışındaki Dolgu Maddeleri

Kauçuk sanayisinde karbon siyahı dışında kullanılan dolgu maddeleri, siyah renk dışında üretilmesi istenen, lastik parçaların imalatında ya da karbon siyahları ile birlikte kullanılmaktadır. Mineral dolgu maddeleri olarak isimlendirilirler ve genellikle karışım maliyetini düşürme özelliğine sahiptirler.

Çok çeşitli mineral dolgu maddeleri bulunmakla birlikte genel olarak üç sınıfa ayırmak mümkündür :

- Güçlendirici etkisi olanlar
- Kısmen güçlendirici etkisi olanlar
- Güçlendirici etkisi olmayanlar

Güçlendirici etkisi olanlar:

Örnek olarak çöktürülmüş (presipite) silikalar verilebilir.

Silikalar cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata, daha sonra su ile çözülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülür. Sodyum silikat, sülfürik asitle reaksiyona girerek, amorf silikayı oluşturur. Ortamdan süzülerek ayrılan silika kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tanecik büyüklüğüne ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir; bu sebepten, karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahiptir. Örnek olarak Hi Sil 233 verilebilir. Bu silika 20 –25 nanometre arası tanecik büyüklüğüne ve 150 m²/g yüzey alanına sahiptir. Bu özellikleri ile N 220 ISAF siyahı özelliklerine benzemektedir. Toplam yüzey alanının artması, kopma, aşınma ve yırtılma mukavemetleri arttırmakta ve güçlendirme etkisi yapmaktadır.

Tane yüzeyleri kuvvetli polar özellik göstermekte olup, vulkanizasyon sırasında diğer bileşikleri yüzeylerine absorbe ederler; bu sebepten vulkanizasyon reaksiyonunu yavaşlatırlar.

Kısmen güçlendirici etkisi olanlar :

Örnek olarak sodyum alüminyum silikat ve kaolin verilebilir.

Sodyum alüminyum silikata örnek olarak Zeolex 23 verilebilir. Kaolinden türetilmiş dolgu maddeleridir. Kaoline göre daha ince tanelidir; bu sebepten kauçukta daha fazla güçlendirme etkisi yaparlar. Kolay karışılma özelliğinde olup, iyi yırtılma mukavemeti ve elastikiyet özellikleri vermektedir.

Kaolin: Karbon siyahıdışındaki dolgu maddeleri içerisinde tüketim bakımından en çok kullanılanıdır. Kısmen güçlendirici özelliğine sahiptir. Sertlik, kopma mukavemeti ve aşınma değerleri üzerinde belirli bir etkinliği vardır. 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 geciktiriler.

Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri :

Örnek olarak Kalsiyum karbonat (tebeşir) verilebilir.

Kalsiyum karbonat kaolinden sonra en çok kullanılan dolgu maddesidir. Fiyatının ucuz olması nedeniyle karışıma yüksek oranda katılabilmektedir. Fakat bununla birlikte fiziksel özelliklerde bir düşme meydana gelmektedir. Kalker taşı olarak bilinen ve öğütülmeyle elde

edilen kalsiyum karbonat karışımının maliyetini düşürme özelliğinden dolayı kauçuk sektöründe çok kullanılmaktadır. 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. Kalsiyum karbonatın nasıl elde edilirse edilsin karışıma kolaylıkla karışır. Kauçuk içerisinde örtme gücü az olduğu için beyazlatma işlevi görmezler.

2.4.3 Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, küçük taneli molekülleri elastomerlerin makromolekülleri arasında nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttıran sıvılardır ; kauçuk sanayisinde, dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir.Yumuşatıcı kavramını, esas itibariyle, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekmektedir.İşlem kolaylaştırma prosesin çeşitli kademelerinde karışıma çıkmaktadır. Bunları aşağıdakileri örneklerle verebiliriz. sanayisinde

- a.Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Böylece mekanik aşınmalar azalmış olur.
- b. Karıştırma sırasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur.
- c. Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen karışımlar oluşmasını sağlar.
- d. Karışımın akışkanlığını artırarak, işlenmesini kolaylaştırır.
- e. Karışımın yapışkanlığını arttırır.
- f. Düşük karıştırma ısıları sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır.
- g.Yüksek oranda dolgu maddeleriyle birlikte kullanıldığında, karışımı maliyetini düşürür.
- h. Karışımın fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirir. (sertlik, uzama, elastikiyet ve düşük sıcaklık özellikleri) Karışımdaki 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. (Brydson, J.A., 1988)

Yumuşaticıların sınıflandırılması :

- a. Hayvansal kökenliler : Stearik asit dışında günümüzde kullanılmamaktadır.
- b. Bitkisel kökenliler : Palmiye yağı, ayçiçek yağı, keten yağı, kolza yağı, çam katranı
- c. Kömür katranı türevleri : Özellikle Kumaron reçineleri ve katran
- d. Petrol türevleri : Günümüzde en çok kullanılan yumuşaticılardır. Yapılarında parafinik, naftenik ve aromatik bileşenler vardır. Yapısında en fazla hangi bileşen varsa örneğin aromatik, yumuşaticılar aromatik olarak adlandırılır.

2.4.4 Koruyucu maddeler

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, kırılma hale gelme, yapışkan hale gelme, yumuşama, kabuk bağlama gibi hallerde görülebilir. Elastomer zincirlerinde doymamışlık arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artar. Vulkanizasyon sırasında, az sayıda çift bağlar reaksiyona girmiştir. Çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer reaktif maddeler karşı hassastırlar. Ayrıca kükürt ile reaksiyona girerek sertleşmeye neden olurlar. (Brydson, J.A., 1988)

2.4.4.1 Yaşlanmaya sebep olan dış faktörler

1) Zehirli Maddeler : Bakır ve manganez, çok düşük miktarlarda dahi, çiğ veya pişmiş haldeki kauçuğun yaşlanmasını hızlandırır. Demir, özellikle SBR elastomeri için çok zararlıdır. Oksidasyona benzer bir bozulma olur, fakat proses daha hızlıdır. Kauçuk önce yumuşar, daha sonra da sertleşir. Zehirli metaller eğer kauçukta çözünmemiş durumda ise, etkileri zayıflar . (Brydson, J.A., 1988)

2) Yorulma : Tekrarlanan gerilmelere maruz kalan elastomer parçaların muka-emeti azalır, kopma dayanımının çok altındaki gerilmelerde kırılma oluşabilir, buna neden yorulma olayıdır. Elastomer parçalar uygulanan mekanik enerjiden kaynaklanan ısınmadan dolayı , hızlı bir şekilde yaşlanmaktadır. Sıcaklık , oksijen veya ozonun varlığı, uygulanan gerilmenin genliği ve frekansı çatlak oluşumunda etkili olmaktadır.

Çatlak oluşumu , ozon çatlaklarında olduğu gibi, kuvvet yönüne dik doğrultuda ve gerilmenin maksimum olduğu bölgelerde olmaktadır. Genelde, antiozonanlar yorulma çatlamaına karşı daha da iyi gelmektedir.

Yorulmaya karşı ayrıca şu önlemler alınabilir :

Küçük boyutlu dolgu maddeleri kullanılmalı , iyi dağılım sağlanmalı

Optimum pişme hali,

Uygun elastomer seçimi : IIR en iyisidir , onu düşük sıcaklıklarda CR ve orta sıcaklıklarda NR takip eder. Aşırı iç ısınma (heat built up) olmamalı,

Elastomer parça düşük gerilmelere göre şekillendirilmeli,

Kalıp kusurlarının önlenmesi, örneğin yüzey çatlakları kötü birleşmelere neden olur.

3) Ozon : Özellikle gerilme altındaki doymamış elastomerler ozona karşı çok hassastırlar, gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşur.Gerilme olmadığı zaman, bu çatlaklar oluşmaz. Sıcaklık ve nem ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırır.

Kauçuk karışımına mum ilavesi, ozona karşı uygulanan en bilinen yöntemdir. Mum yüzeye nüfuz ederek koruyucu film oluşturur. Bu film kırılğan olduğundan, statik uygulamalarda iyi sonuç verirken, dinamik uygulamalarda kolayca çatlamaktadır.

4) Oksidasyon : Çeşitli şekillerde oluşan oksijenin malzemeye nüfuz ederek, elastomer zincirlerini parçalaması halidir.Oksijenin etkisi ile aktif radikaller oluşur ve bu radikaller polimer molekülleri ile reaksiyona girerler.Yüksek sıcaklıkta bu işlem daha da hızlıdır. Özellikle dien kalarda çok tesirlidir, bu nedenle koruyucu maddeler bu tip elastomerlerde çok az miktarda bile çok etkili olurlar.

Yumuşama şeklinde kendini gösteren parçalanmanın yanı sıra, oksijen çapraz bağlanmaya da sebep olabilir, böylece malzeme sertleşir.Bir kısım oksijen de parçalanma veya çapraz bağlanmaya yol açmaksızın, molekül zincirine kimyasal olarak bağlanır, bu durumda yaşlanmaya etkisi olmaz.

NR, IR ve IIR zincirleri başlangıçta parçalanırlar, malzeme yumuşar, yaşlanma arttıkça, çapraz bağlanma ağırlık kazanır,malzeme sertleşir. SBR, NBR, BR, CR ve EPDM gibi elastomerlerde siklikleşme reaksiyonu görülür, malzeme sertleşir. Dien grubu ihtiva etmeyen Metilen grubu elastomerler (ACM, CSM, FKM, EPM, Q...)oksidasyondan çok az etkilenirler.(Curchod J., 1984)

5) Isı : Isı, oksijenin tesirini arttırır, ayrıca ısısının etkisi ile, oksijensiz ortamda malzemenin özelliklerini değiştiren çeşitli reaksiyonlar meydana gelebilir. Örneğin çapraz bağların termik olarak parçalanması , moleküllerin kendi aralarındaçapraz bağlanması gibi . Hidrolize olabilen elastomerlerde (AU , EAM , Q) su buharı çok çabuk bir parçalanmaya neden olur. (Curchod J.,1984)

Isıdan kaynaklanan yaşlanma, özellikle kopma uzamasındaki azalma ile kendini belli eder. Doğru vulkanizasyon seçimi ve antioksidan ve IIR, EP gibi ısıya dayanıklı elastomer seçimi ile ısının tesiri azaltılabilir.

6) Işık ve hava şartları : Güneş ışını, özellikle ultraviyole ışınlar, kauçuk yüzeyinde oksijenin tesirini arttırarak okside bir kauçuk filmi meydana getirir. Bu film gelişigüzel istikametlerde birbirleriyle birleşen çatlaklardan oluşur, bu durum fil derisi oluşumu olarak da isimlendirilir. Özellikle açık renkli kauçuklarda rastlanır, karbon siyahı ultra viyole ışını iyi absorbe ettiğinden bu oluşuma siyah elastomerlerde rastlanmaz.

7) Koruyucu ajanlar : 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.(Curchod J., 1984)

Koruyucu ajanlar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar :

Amin türevleri en önemli gruptur. Leke verme, renk bozma özelliğine sahip olmakla birlikte, çeşitli yaşlanma etkilerine karşı çok iyi sonuç verirler . (Curchod J., 1984)

Aminler ve amin türevleri, çok kuvvetli antioksidanlardır. Isı ve tekrarlanan gerilme etkenlerine karşı iyi sonuç vermelerine rağmen, antiozonan değildirler.(Curchod J., 1984)

Fenol türevleri, Amin türevlerine göre daha zayıf koruyuculardır. Özellikle ozona karşı hiçbir faydası yoktur. Fakat leke verme özelliği olmadığından, açık renkli elastomerlerde kullanılırlar. (Curchod J., 1984)

8) Diğer bileşenler : Kauçuk formüllerinde yukarıda anlatılan bileşenler dışında, belli özellikleri iyileştirmek, bazı eksiklikleri gidermek veya fiyatı düşürmek amacıyla ikincil bileşenler kullanılır. Bu bileşenlerden en önemlileri aşağıda belirtilmiştir :

Peptizanlar, yüksek viskoziteye sahip doğal kauçuk, SBR ve bazı klor kauçuklarının plastifikasyon işlemini kolaylaştıran kimyasallardır. 2- merkpto-benzimidazol, çinko 2-benzamidotiofenat, tetrametiltiuram disülfür en çok kullanılan peptizanlardandır. (Brydson, J.A., 1988) Oda sıcaklığında kararlı, yüksek sıcaklıklar-da gaz çıkaran kimyasallar olan şişiriciler, süngerli kauçuklar elde etmek için kullanılmaktadır. Diazoaminobenzen (DAB), azodikarbonamid (ADC), benzosul-fohidrazit (BSH) en mnemli şişiricilerdir. (Brydson, J.A., 1988)

Bitkisel yağ kökenli bir kauçuk olan faktis ,ekstrüzyon ve kalenderleme hızlarını artırır, profillerin yüzey iyileştirir. Ayrıca ısıya ve ozona karşı koruyucu etkisi vardır. Yüksek oranda 50 birim civarında matbaa merdanesi, silgi gibi yumuşak mamullerde kullanılır. Kahverengi ve beyaz faktis tipleri vardır. (Brydson, J.A., 1988)

Boyalar, siyahtan farklı renkte kauçuk ürün elde etmek için açık renk dolgu maddeleri ile kullanılırlar. İnorganik ve organik pigmentler olarak ikiye ayrılırlar. Demir oksitler, sarıdan kırmızı kahveye kadar çeşitli renk ve tonlarda bulunur ve çok kullanılır. Yeşil krom oksit mat, fakat kalıcıdır. Kadmiyum pigmentleri soluk sarıdan mavi kırmızıya kadar değişik tonlarda kullanılır. (Brydson, J.A., 1988)

2.5 Kauçuk prosesleri

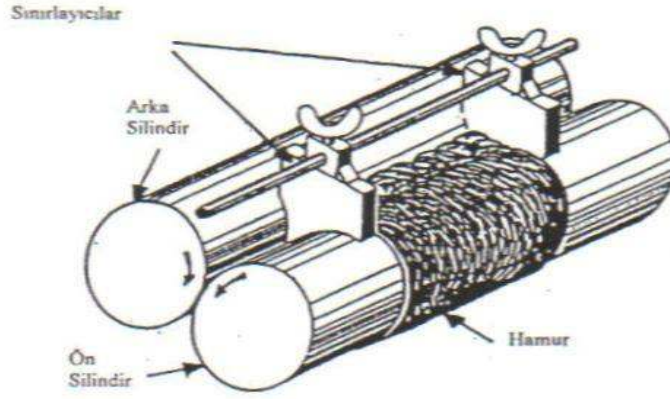
Kauçuk mamullerin üretimi iki aşamada yapılır. İlk önce belli bir formülasyona göre hamur karışımı hazırlanır. İkinci aşama, karışımın ekstrüzyon, kalenderleme ve kalıplama yöntemi ile şekillendirilmesidir. Bu işlemleri vulkanizasyon takip eder ve tamamlar. Bazı mamullerde vulkanizasyon sonrası bitirme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

2.5.1 Karıştırma

Karıştırma, kauçuk hamuruna konulan tüm bileşenlerin belirli bir düzende konularak, homojen bir kitle haline getirilmesidir. Karıştırma işlemi için, çeşitli karıştırıcılar kullanılmaktadır.

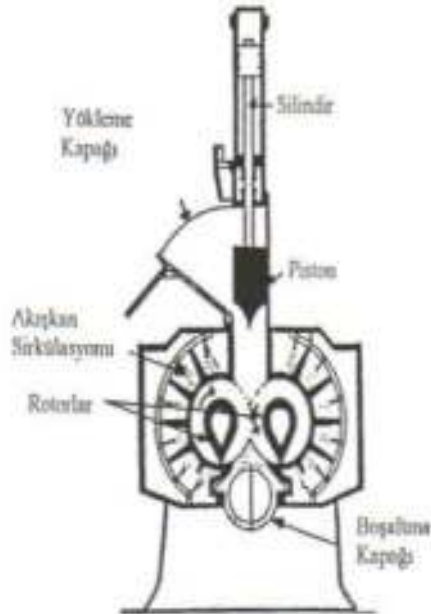
Açık karıştırıcılar, kauçuk sanayiinde kullanılan en eski tip karıştırma makinalarıdır. Birbirinden çok az farklı hızlarda ters yönde dönen iki silindirden oluşur. Şekil 2.11 ' de açık karıştırıcı gösterilmiştir. Silindirlerin açısal hızlarının oranı, sürtünme katsayısı olarak adlandırılır. Doğal kauçuk 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.

(Curchod J., 1984)



Şekil 2.11 Açık karıştırıcı (Anonim, 1997)

Açık karıştırıcılarda arka silindir sabitken, ön silindirler arası mesafeyi ayarlayabilmek için hareketlidir. Silindirler soğutmayı ve ısıtmayı sağlayabilmek için oyuk imal edilirler. Yanlardan malzeme kaçışını engellemek için, hamur sınırlayıcılar vardır. Açık karıştırıcılarda, gerek makine, gerekse operatör emniyeti açısından ek tedbirler alınmalıdır. (Curchod J., 1984)



Şekil 2.12 Banbury tipi iç karıştırıcı (Anonim, 1997)

İç (Kapalı) karıştırıcılar, içinde iki rotor bulunan bir hazneden oluşmaktadır.

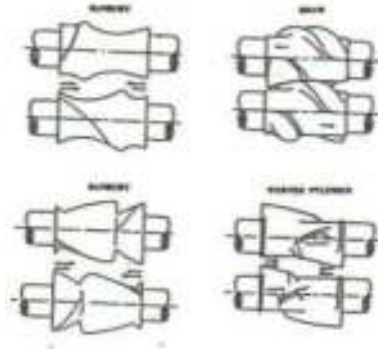
Piston ile hareket eden ağırlık ile bileşenler hazneye bastırılır. Üstte doldurma, altta da boşaltma kapakları bulunur. Şekil 2.12 'de iç karıştırıcı gösterilmiştir. Banbury ve Werner tipi iç karıştırıcılarda, rotorlar farklı hızlarda döner. Karıştırma rotorlar ile haznenin kenarları arasında yapılır. İntermix ve Shaw tipi iç karıştırıcılarda ise, rotorlar aynı hızlarda döner ve karıştırma işlemi rotorlar arasında sıkıştırma ve gevşeme ile gerçekleşir. Şekil 2.13 ' de farklı rotor tipleri gösterilmiştir.

Vidalı karıştırıcılarda, açık ve iç karıştırıcılardan farklı olarak, karıştırma işlemi sürekli dir. Süreklilik maliyeti düşürür. Vidalı karıştırıcılarında bir ekstrüzyon makinesidir. Vidalı karıştırıcılarda kullanılacak elastomerin toz halinde olması gerekmektedir. Bu durum açık karıştırıcıların gelişmesindeki ön şarttır. Günümüzde bazı doğal kauçuk çeşitleri, NBR ve CR toz haline getirilebilmektedir. Ayrıca vidalı karıştırıcılar, diğer karıştırma makineleri kadar sağlam yapıda değildir. (Curchod J., 1984)

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

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. 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. 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, kurduktan sonra istenen bant kalınlıklarında kesilir.



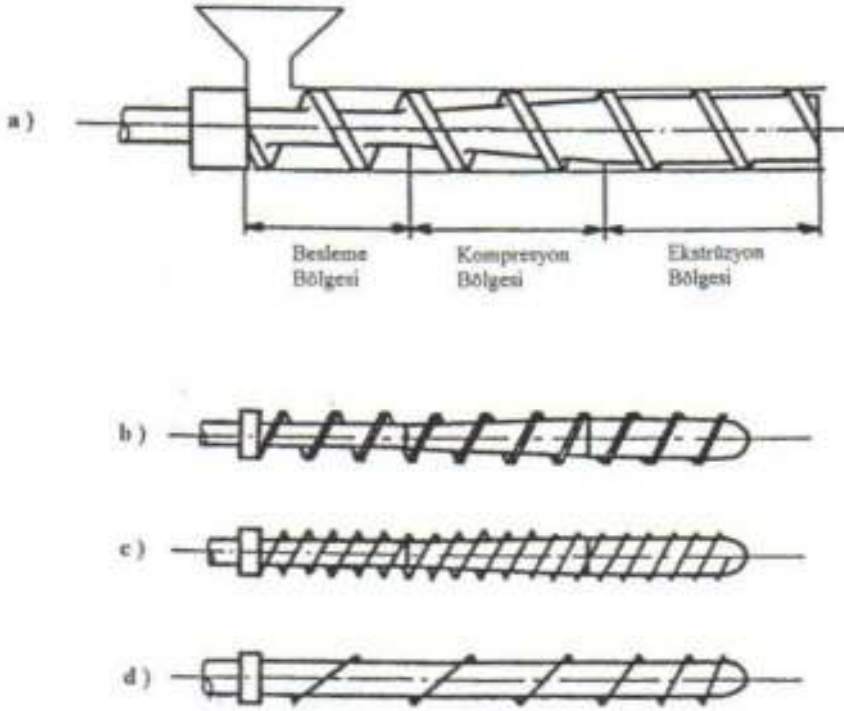
Şekil 2.13 Çeşitli rotor tipleri (Anonim, 1998)

2.5.2 Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, yarı mamül üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. 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. Ekstrüzyon işleminde ekstruder adı verilen vidalı makineler kullanılır. Besleme ağzından sevk edilen bant şeklindeki karışım, sonsuz vidanın dişleri tarafından alınır, silindir boyunca ileri sevk edilir. Bu mekanik işlemde meydana gelen ve gövdeden aldığı ısı ile ısınan yarı erimiş haldeki karışım kalıpta son şeklini alır ve dışarı basılır.

Sonsuz vida ekstruderin en önemli parçasıdır. Ekstruder, vida çapına ve uzunluğuna göre tanımlanır. 60- 12D ekstruder, vida çapının 60mm ve uzunluğunun çapın 12 katı, yani 720 mm olduğunu gösterir. Şekil 2.14 ' te gösterildiği gibi vidanın besleme, sıkıştırma ve ekstrüzyon bölgesi bulunur. Vida düzenli besleme sağlamalıdır. Beslemedeki düzensizlikler basınç farklılıklarına , dolayısıyla kesit farklılıklarına neden olmaktadır. Ayrıca, karışım soğuksa, plastifikasyonu tamamlamalı ve karışımı mekanik işleme tekrar homojen hale getirmelidir. Vida boyu uzunluğu arttıkça, besleme daha düzenli, ayna üzerindeki basınç daha fazla ve karışım üzerindeki kesme kuvvetlerinin etkisi daha yoğun olur. Günümüzde 16 D 'den büyük vida uzunlukları kullanılmaktadır. Şekil 2.14 'te görüldüğü gibi vidaların, tek ağızlı, çift ağızlı, azalan hatveli ve artan diş dibi çaplı konstrüksiyonları vardır. (Curchod J., 1984)

Doğru ve açılı ekstruder başlıkları vardır. Doğru başlıklar en basit tiptir. Şekil 2.15 'te görüldüğü gibi profil vida ile aynı ekseninde çıkar. İnsert ihtiva etmeyen her türlü



Şekil 2.14 Ekstrüzyon vidaları (Anonim, 1998)

- a.Genel görünüm b. Sabit hatveli ve değişken profilli
c. İki ağızlı vida d.Sabit profilli ve değişken hatveli vida

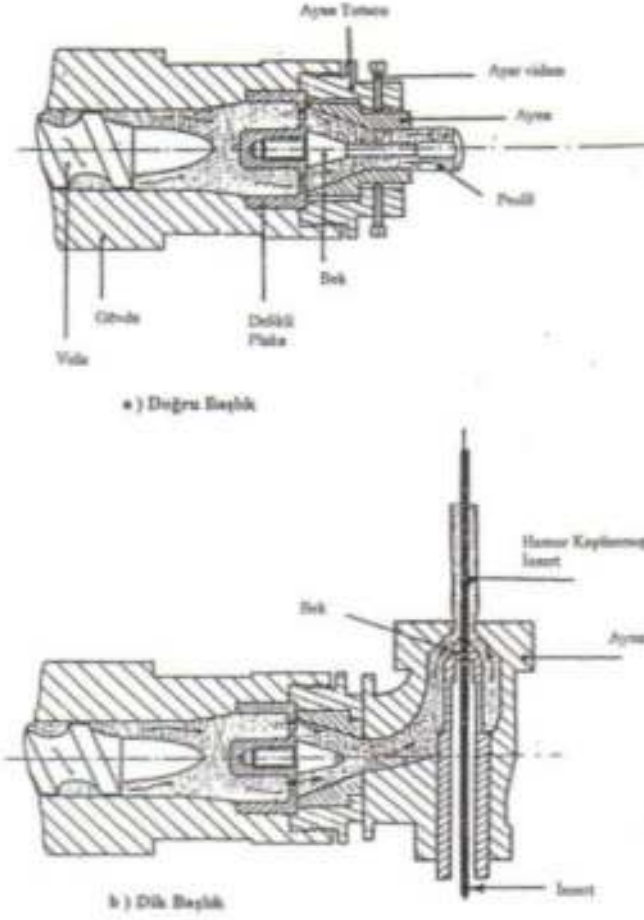
şekil ve kesite sahip profilin ekstrüzyonu mümkündür. Dik başlıklar , açılı başlıkların en çok kullanılanıdır. Şekil 2.15 ' te görüldüğü gibi profil vida eksenine dik eksende çıkar . Özellikle kablo endüstrisinde çok kullanılan bu tür başlıklarla, kauçuğun bir kabloyu, metal veya tekstil inserti ve bir başka kauçuk profili kaplaması sağlanır.

(Curchod J., 1984)

Ekstruderden sonra, profil halen çiğ 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. (Curchod J., 1984)

Kesik vulkanizasyon yöntemleri sürekli olmadığı için ekonomiko olarak verimli olmamasına rağmen, günümüzde küçük serilerin, şekilli parçaların vulkanizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ekstruderden çıkan profiller otoklav fırınlarında 180 ° C ' lere kadar çıkabilen sıcaklıklarda su buharı basıncı ile, sıcak hava fırınlarında ise, basınç olmadan

vulkanize olurlar.



Şekil 2. 15 Ekstrüzyon başlıkları (Anonim, 1999)

Büyük serilerde ekonomik olarak daha verimli olduğu için sürekli vulkanizasyon yöntemleri kullanılır.

Buhar borusunda vulkanizasyon, kablo endüstrisinde halen kullanılmaktadır. Kablolar 150 – 200 m uzunluktaki boru şeklindeki otoklav fırınlarından 180 ° C civarında 15 bar altında geçirilerek pişirilir.

Tuz banyosunda vulkanizasyonda, ekstruderden çıkan profiller elektrikle ısıtılan ve ötektik tuz karışımı (% 53 NO₃ K, % 40 NO₂ Na ve % 7 NO₃ Na) ihtiva eden havuzlardan geçer. Bu karışım 141 ° C ' de eridiğinden, tuz banyosu vulkanizasyon sıcaklıklarında (200 – 250 ° C) akışkan haldedir ve profil aralıklarına çok iyi nüfuz eder. Doğrudan ısıtma ile, vulkanizasyon sağlanır. Isı geçişi hava fırınlarından 50 kat fazladır. Profilin yoğunluğu (1,1 – 1,3) tuzun yoğunluğundan (1,93) düşük olduğu için, yüzeyde kalma eğilimindedir. Bu yüzden profiller metal bir bant ile tutulur ve dalma derinliği ayarlanabilir. Tuz banyosundan sonra, profil tuzu temizlemek için iki fırça arasından geçer. (

Curchod J., 1984)

Tuz banyosunun en büyük dezavantajı, 20-25 mm çaptaki profillere uygulanabilmesidir. Ayrıca tuz banyosunun ısınması uzun sürdüğü için , günde 20 saatin üzerinde kullanılması durumunda verimlidir. Tuz tüketimi ve tuzun teçhizatı sebep olduğu bakım masrafları da önemlidir.

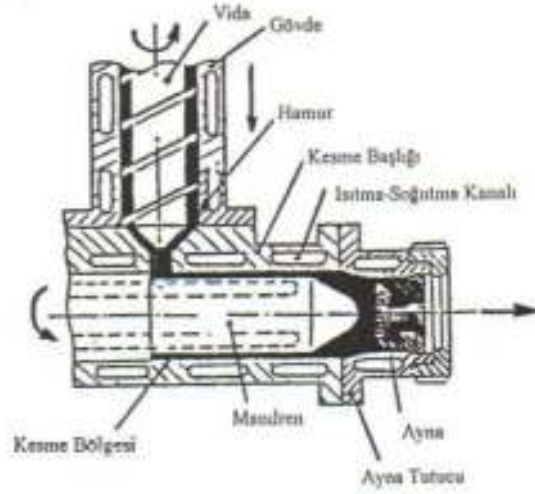
Sıvı ortamda vulkanizasyon, havuzun tabanında bulunan gözenekli seramik boyunca, rezistanslarla ısıtılmış sıcak hava üflenir . Böylece cam bilyeler akışkanlaşır ve sürekli hareket ederler. Bu yöntemde, tuz banyosuna göre daha komplike profillerin vulkanizasyonu mümkündür. Cam bilyeler fırçalanma ile geri kazanılırlar. Taşıyıcı bant olmadığından profili çekmek gerekir, bu yüzden düşük viskoziteye sahip karışımlarda kopma ve uzama riski vardır .Cam bilyelerin ısı taşımını düşük olduğundan , 190 ° C - 200 ° C üzerinde vulkanizasyon sıcaklıklarına çıkmak çok zordur. Bu durum tuz banyosuna göre hızları % 50 oranında azaltır. (Curchod J., 1984)

UHF ile vulkanizasyonda, UHF tüneline sayıları 6 ile 12 arasında değişen 2 – 5 kW güce sahip manyetonlar boşlukta yüksek frekansta elektromanyetik bir alan oluşturur. Profiller bunun içinde hareket ederler. Bu yöntemde profillerin aşırı vulkanizasyon riski vardır. Bunu önlemek için profillerin boşlukta geçişi hızlı yapılır ve takibinde sıcak hava veya enfrauj ile ısıtılan tünelden geçirilir.Bu yöntem özellikle kalın kesitli profiller için uygulanır. Isıtıcı ile profil arasında temas olmadığı için temiz bir yöntemdir. Ayrıca istenildiğinde çalıştırmak ve durdurmak mümkün olduğundan, küçük serilerde de ekonomik bir yöntemdir. Fakat profiller karışımının UHF ortama dayanımı iyi olması gerekmektedir. Bu yüzden polar elastomerler ve açık dolgu maddelerine tercihen karbon siyahı ihtiva eden karışımlarda kullanılması tavsiye edilir.

(Curchod J., 1984)

Kesme ile vulkanizasyonda, vulkanizasyon için gerekli ısı enerjisi şekil 2.16 'da görülen özel ekstruder başlığında kesme ile elde edilmektedir. Aynadan hemen önce bulunan torpil şeklindeki mandren değişken hızla dönen bir motora bağlıdır. Ekstrüzyon vidası ile yumuşayan karışım, sabit gövde ile mandren arasına gelir. Karışım, yoğun kesme etkisi ile 150 ° C ile 190 ° C arasında bir sıcaklığa erişir. Bu sıcaklık pişmeyi başlatır.Karışıma göre değişen pişme başlama sıcaklığına erişilince, mandrenin dönme hızı hafifçe düşürülür.Aynadan çıkan profilin vulkanizasyonu sıcak hava tüneline tamamlanır. Bu yöntemle kirlilik yoktur ve başlık doğrudan ekstrudere monte edildiği için yerden tasarruf

edilir ve her türlü karışımın vulkanizasyonu mümkündür.
(Curchod J., 1984)



Şekil 2.16 Kesme başlığı

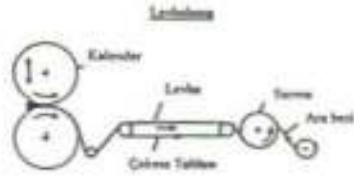
2.5.3 Kalenderleme ve Sıvama

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. Kalenderler silindi adedine (2 'li, 3 'lü, 4 'lü) ve yerleştirilme şekline (I, L, ters L, Z) göre adlandırılır. (Curchod J., 1984)

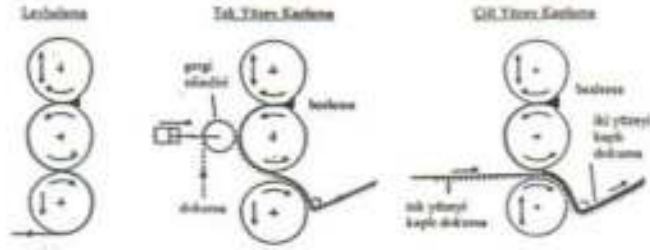
İki silindirli kalenderler, şekil 2.17 'de görüldüğü gibi levha imalatında kullanılırlar. Kalenderlerden çıkan ürün beze sarılır. Üç silindirli kalenderler düz ve parlak levha imalatında ve metal veya dokumanın tek bir yüzeyinin kauçukla kaplanmasında kullanılır. Dört silindirli kalenderlerle her iki yüzeyi kauçukla kaplamak mümkündür.

Şekil 2.18 'de görüldüğü gibi kalender tesisleri çok büyüktür. 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 (adherizasyon) ünitesi de konulabilir. Bu ünite ; dokumayı ön ısıtma fırınından, yapıştırma banyosundan ve kurutma fırınından oluşur. (Curchod J., 1984)

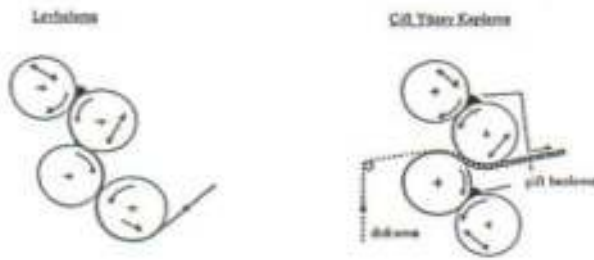
a) 2 Silindireli Kalender



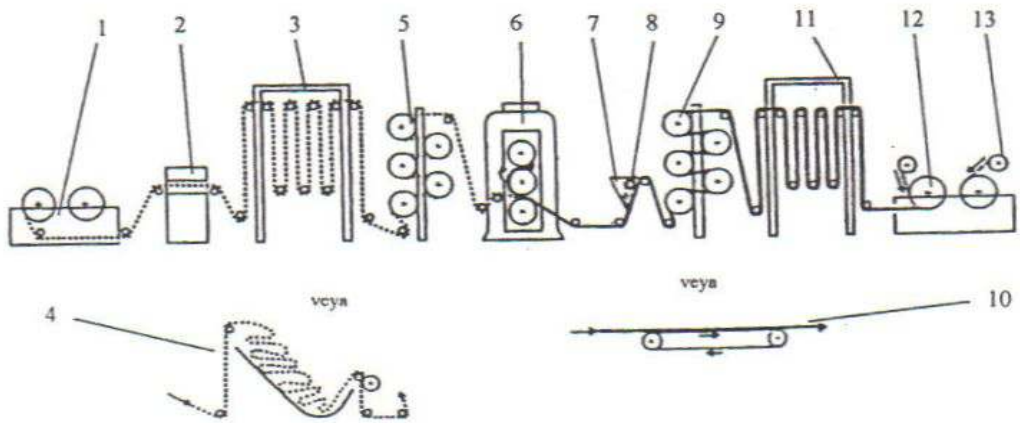
b) 3 Silindireli Kalender



c) 4 Silindireli Kalender



Şekil 2.17 Kalenderlerin kullanımı (Anonim, 1999)



Şekil 2.18 Kalenderleme Tesisi (Anonim, 2001)

1. Çözme 2. Birleştirme (dikiş makinesi) 3. Dokuma toplayıcı 4. " J box " toplayıcı 5. Isıtıcı tamburlar 6. 3 ' lü I kalender 7. Talk kutusu 8. Fırça 9. Soğutucu tamburlar 10. Çekici tabla 11. Dokuma toplayıcı 12. Sarma 13. Ara bezi

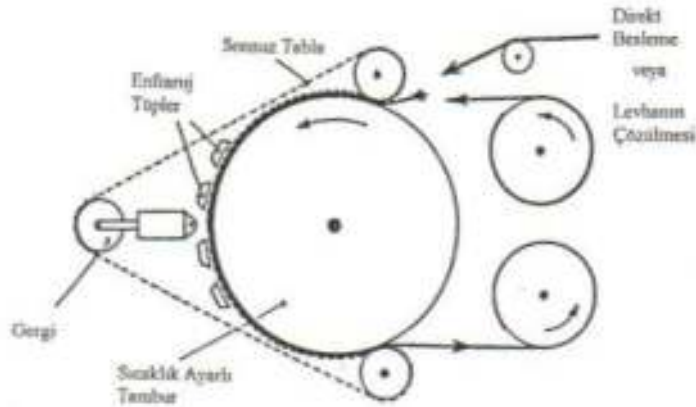
Kalender silindirlerinden çıkan kauçuk kaplı dokuma, ara bezine yapışmasını engellemek için içinde talk veya çinko stearat bulunan tekneden geçer. Levhaların sarılma

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. (Curchod J., 1984)

Sıvama da kalenderleme benzeyen bir tekniktir. Milimetrenin yüzde biri kalınlıklarda kauçuk kaplı dokuma elde etmek amacıyla, kalenderlemeye benzeyen sıvama tekniği kullanılır. Sıvama, eriyik haldeki kauçuğun dokuma üzerine sıvayarak veya daldırarak yaydırılmasıdır. Eriyik karışımlar, dokuma yüzeyine daha iyi nüfuz eder, bu nedenle sıvama kalenderlemeye göre daha iyi bir yapışma sağlar. (Curchod J., 1984)

Sıvama hattı, kalenderleme hattına çok benzer. Farklı olarak kalender yerine tek yüzeyisıvamak için sıvama tezgahı, her iki yüzeyi sıvamak için daldırma makinesi bulunur.

Kalenderleme ve sıvama ile elde edilen yarı mamullerin vulkanizasyonu, otoklav fırınlarında ve sürekli pişmeyi sağlayan Rotocure adı verilen makinelerde yapılır. Şekil 2.19 ' da görülen Rotocure makinasinde kauçuk kaplı dokuma baskı bandı ile büyük çaplı tambur arasından geçer. Tambur buhar ile 130°C ile 160°C sıcaklıklara kadar ısıtılır. Ayrıca enfiraj ısıtıcılar da tambur ile temas etmeyen yüzeyin ısıtılmasını sağlar. Tamburun dönme hızı karışımın vulkanizasyon özelliklerine ve kaplamanın kalınlığına bağlıdır. (Curchod J., 1984)



Şekil 2.19 Rotocure ile vulkanizasyon (Anonim, 2001)

2.5.4 Kalıplama

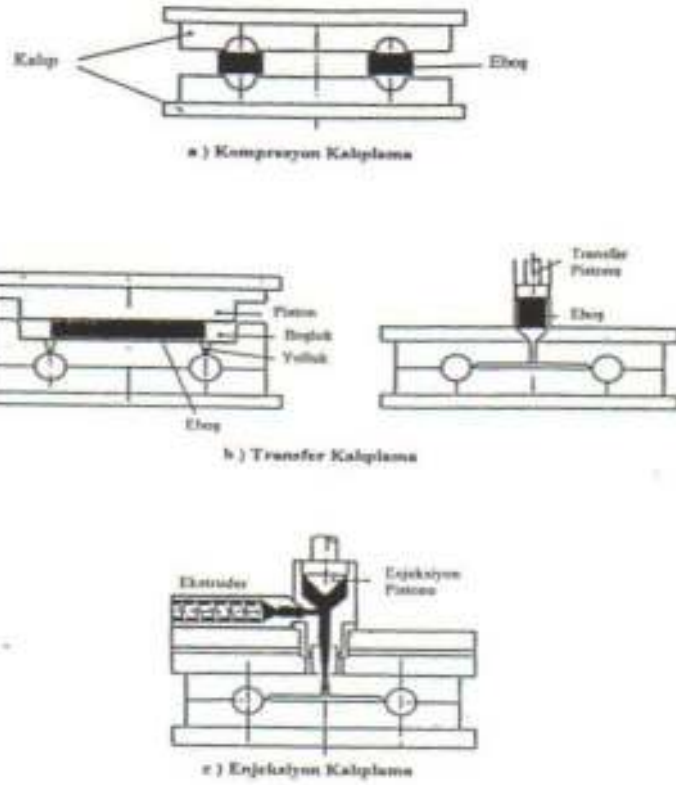
Kalıplamanın üç çeşiti vardır : Kompresyon, transfer ve enjeksiyon . Her üç yöntemde de parça kalıp içindeki sıcaklık ve basınç altında vulkanize olur. Vulkanizasyon süresi karışımın formülasyonuna, kalıp sıcaklıklarına bağlıdır. Kalıp sıcaklıkları 150 – 220 ° C sıcaklık arasında değişmektedir.

Kompresyon kalıplaması, prosesin basitliğinden ve kalıpların nispeten ucuz olmasından dolayı, büyük parçaların ve küçük serielrin kalıplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. (Şekil 2.20.a). 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 aotomatik olarak çıkarılır.

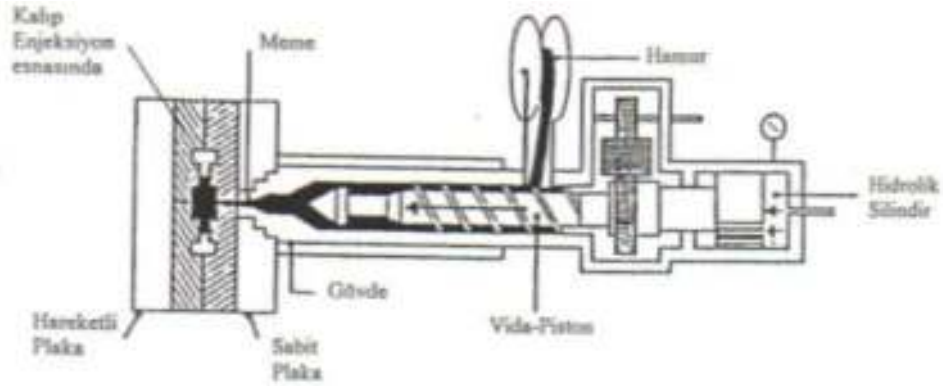
Transfer kalıplaması, küçük parçaların seri üretiminde kullanılır. Kompresyon yönteminden farklı olarak, eboşlar tüm kalıp gözleri yerine kalıp üzerindeki boşluğa konulur.Kalıp kapandıktan sonra, eboş yolluklar vasıtası ile kalıp gözlerine tarnsfer edilir. (Şekil 2.20.b) Transfer kalıplamasında kompresyon presiveya 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.(Curchod J., 1984)

Enjeksiyon kalıplamasında, sonsuz vidada yumuşayan ve ısıtılan karışım, kapalı olan kalıba sonsuz vida ile veya ayrı bir piston ile basılır.(Şekil 2.20.c) 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.

Enjeksiyon preslerinin dik ve yatay tipleri vardır. Şekil 2.21 'de görüldüğü gibi yatay preslerde genelde sonsuz vida aynı zamanda piston görevini de yapmaktadır.Kalıp kapanır ve memeyle kontak haline geldiğinde vida dönmez ve bir piston gibi karışımı kalıba basar. Yatay preslerde insert ihtiva eden parçaların üretimi tahditlidir.

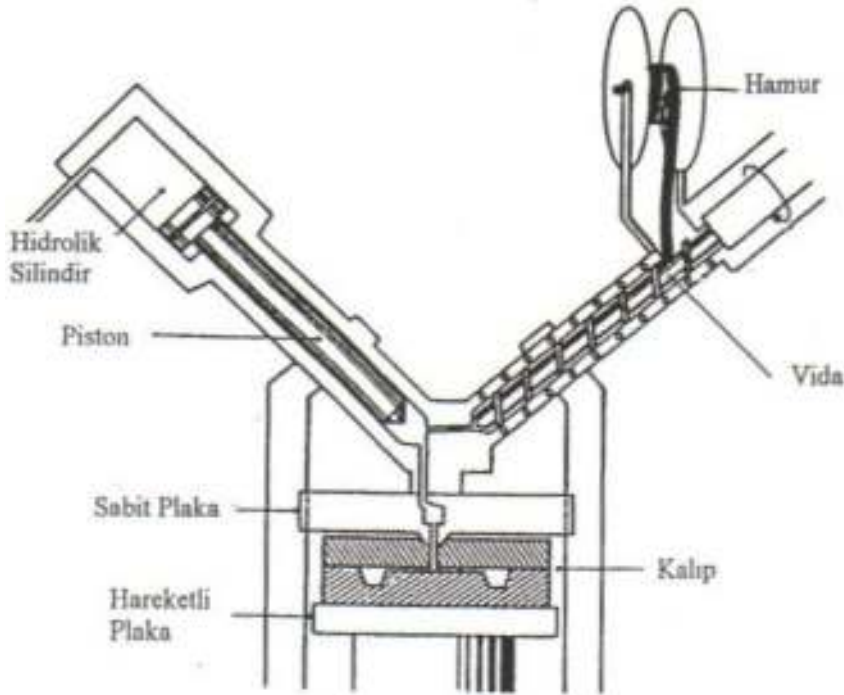


Şekil 2.20 Kalıplama yöntemleri (Anonim, 2002)



Şekil 2. 21Yatay enjeksiyon pres (Anonim, 2002)

Dikey preslerde günümüzde en çok kullanılan preslerdir. Parça çıkarıcı grubunun pres dışında olması, çift maçalı kalıplar kullanılarak imalat hızlarının artmasını sağlaması açısından yataypresler üstündür.Enjeksiyon grubu vidalı, vida ve pistonlu olabilir. Şekil 2.22.(Dikey enjeksiyon pres)'de gösterilen vida ve pistonlu preslerde, vida tarafından yumuştilan ve ısıtılan karışım, pistonun bulunduğu 60-70 ° C sıcaklıktaki gövdeye doldurulur.



Şekil 2. 22 Dikey enjeksiyon presi (Anonim, 2002)

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. Ayrıca vidalı preslerde malzeme akışı FIFO (First in First Out) prensibine uygun olmaktadır.

2.5.4.1 İnsertlerin Hazırlanması

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

2.5.4.2 Bitirme operasyonları

Enjeksiyon sonrası kauçuk parça üzerinde çapakların alınması, insert montajı ve kaplanması gibi bitirme operasyonlarından geçer. Parçadan artan ve dışarı çıkan kauçuk çapağına sahip kauçuk parçasının hatalı bir görünümü vardır ve bunların yok edilmesi gerekmektedir. Çapaklar taşlama 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 çapak alma işlemi kriyojeni adı verilen makinelerde yapılır. Çapakları alınacak parçalar bir tambur içine yerleştirilir. Tambur dönmeye başladığında parça yüzeyine karbon veya azot gazı püskürtülerek, parçanın donması sağlanır. Donmayla, ince çapaklar kırılmaya başlar. Tamburdan çıkan parçalar elek sisteminden geçirilerek çapaklarından temizlenir. Dondurucu gazile 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 çapakla 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.

2.6 Elastomerlerin statik özellikler

2.6.1. Sertlik

Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan özelliklerinden biri olan sertlik, rijit bir bilyenin belli bir kuvvetle kauçuk yüzeyine batırılması ile oluşan derinliğin ölçülmesidir. Sertlik

birimleri Shore ve IRHD (DIDC) , (International Rubber Hardness Degree) dir. Shore sertliği 3 farklı harfle ifade edilir. Shore A, nispeten yumuşak kauçuklarda, Shore C ve D , çok sert kauçuklarda ve plastiklerde kullanılır. Sertliği ölçölen numune en az 6 mm kalınlığında, 30 mm çapında olmalıdır. Ölçüm, ucun belli bir süre (15s, 30s, ...) batmasından sonra yapılır.

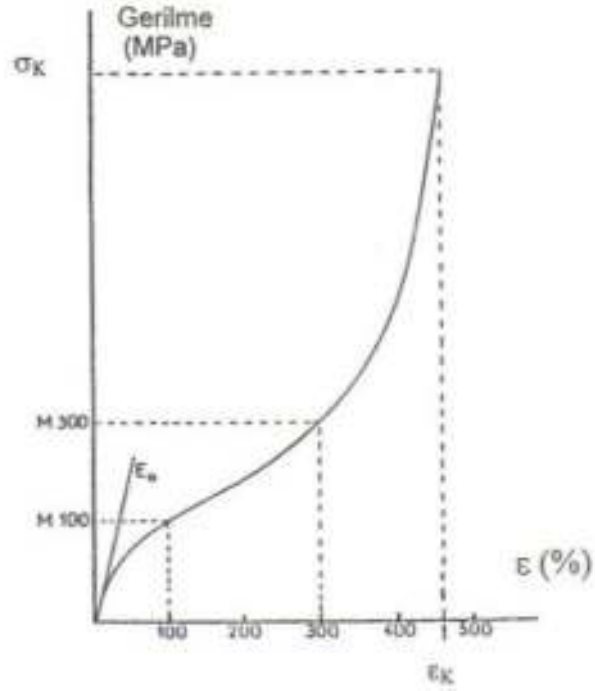
Sertlik, Shore durometresi veya Shoremetre adı verilen aletlerle ölçölür. Bu aletlerle yapılan ölçümler, gerek aletin mekanik sınırlarından dolayı, gerekse operatör hatalarından dolayı güvenilir değildir. Bu yüzden, sertlik değeri ± 5 'den fazla bir hassalıkla gösterilmemelidir.

Yüzeyin batırılmaya direnci olan sertlik, pratikte parçanın davranışı ile ilgili fazla bilgi vermez. Sertlik, rijitlik (stifness) olarak değerlendirilmelidir. Aslında sertlik ve rijitlik kuvvet şekil değiştirme bağlantısının bir fonksiyonudur. Sertlik değeri yüzeydeki küçük şekil değiştirmelerinden oluşmaktadır, malzemenin Young modölü arasında rölatif bir bağlantı vardır ve şekil faktöründen bağımsızdır. Rijitlik ise, tüm parçanın maruz kaldığı şekil değiştirmelerden oluşmaktadır.(Smith, L.P., 1993)

2.6.2 Gerilme

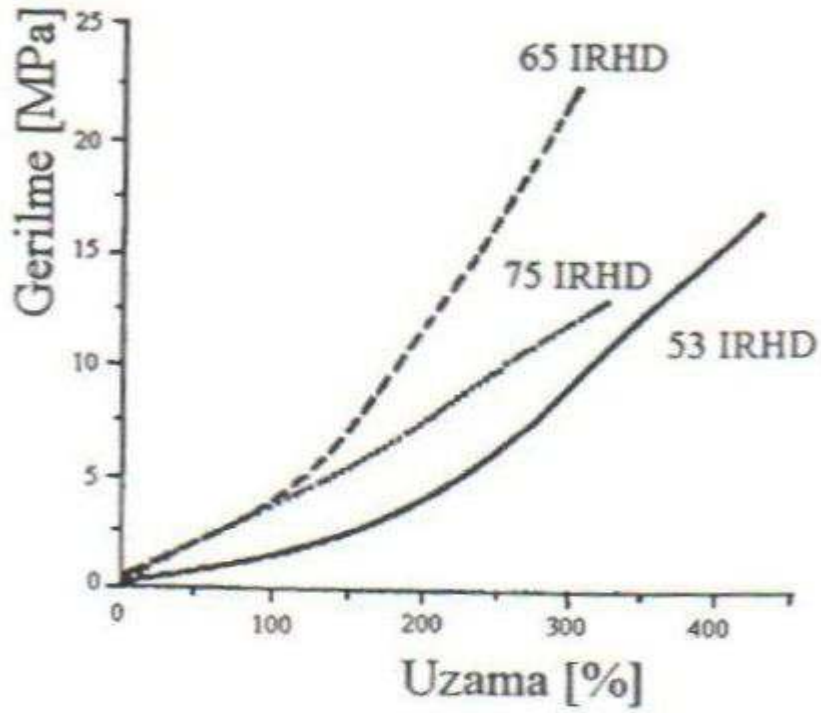
Kauçuk, bir yük uygulandığında hacim değişmesinden daha çok, şekli değişen sıkıştırılmaz bir maddedir. şekil 2.23 'de göröldüğü gibi metallerden farklı olarak, Gerilme – Uzama eğrisi Hooke Kanunu ' na uymamaktadır. Yaklaşık % 15 oranındaki uzamalar için lineer olan kısımdan Young modölünü hesaplamak mümkündür. Fakat pratikte kauçuk parçalar çok daha düşük şekil değiştirme oranına maruz kaldığından, Young modölü karakteristik bir büyüklük olarak kullanılmaz. (Smith, L.P., 1993)

Gerilme uzama deneyleri extensiometre adı verilentest makinelerinde, papyon şeklindeki numunelerle yapılır. şekil 2.23 'deki gerilme uzama eğrisi üzerinde, kopma dayanımı, kopma uzaması ve Modöl 100, Modöl 300 değerleri gösterilmiştir.

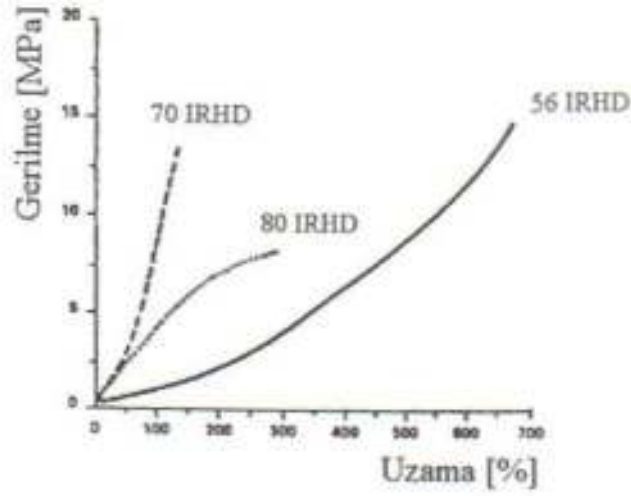


Şekil 2.23 Gerilme uzama eğrisi (Anonim, 2001)

Gerilme uzama tesleri, başta vulkanizasyon hızı ve durumunda etkili olan bileşenler olmak üzere, bileşenlerin hamur üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla uygulanmaktadır. Şekil 2.24 'da Neoprene (EPDM) kauçuğun, Şekil 2.25 'de Nordel (EPDM) kauçuğun sertliğinin gerilme uzama özelliklerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.24 Neoprene (CR) kauçuğun gerilme uzama eğrisinin sertlikle değişimi (Smith, L.P., 1993)



IRHD : Uluslararası Kauçuk Sertlik Derecesi

Şekil 2.25 Nordel(EPDM)kauçuğun gerilme-uzama eğrisinin sertlikle değişimi (Smith, L.P., 1993)

Gerilme uzama testleri imalat şartlarındaki değişikliklere duyarlıdır ve vulkanizasyon hatalarını, kötü dağılımı ve karışımdaki yabancı maddeleri ortaya çıkarabilir. Yine aynı şekilde gerilme uzama testleri, sıcaklık, yağ ve kimyasal ürünlerin etkisini tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Az oranda bir bozulma bile, gerilme uzama özelliklerinde önemli değişiklikler neden olmaktadır. Burada değişimin değeri daha önemlidir. Örneğin, bir numunenin kopma dayanımı yağ ile belli bir süre temastan sonra 24 Mpa ‘ dan 14 Mpa’a düşerken, ikinci bir numunenin dayanımı aynı şartlarda 12 Mpa’dan 11 Mpa ‘ düşün. Doğal olarak ikinci numunenin karışımından yapılan parçalar pratikte yağla temas ettiklerinde daha iyi sonuç verecektir. (Smith, L.P., 1993)

2.6.3 Kalıcı deformasyon

Yük uygulandığında şekil değiştiren kauçuk parçalar, yük kaldırıldığında nadiren ilk ölçülerine geri dönerler. Son boyutları ile ilk boyutları arasındaki fark, kalıcı deformasyon olarak adlandırılır. Kalıcı deformasyon, çekme veya basma kuvvetleri altında ölçülebilir. (Smith, L.P., 1993)

Pratikte kalıcı deformasyon ölçümü test şartlarına, testin süresine ve numunenin kendini toparlaması için bırakılan zamana bağlıdır.

Çekme kuvvetleri ile deformasyonda, Şekil 2.26 ‘de gösterilen numune tensiometre adı verilen alete bağlanır, belli bir uzunluğa erişinceye kadar çekilir ve bu konumda belli bir süre

tutulur. Daha sonra kuvvet kaldırılır ve 30 dakika boyunca numune kendini toparlaması için bırakılır. Çekme altında kalıcı deformasyon aşağıdaki formülle belirlenir:

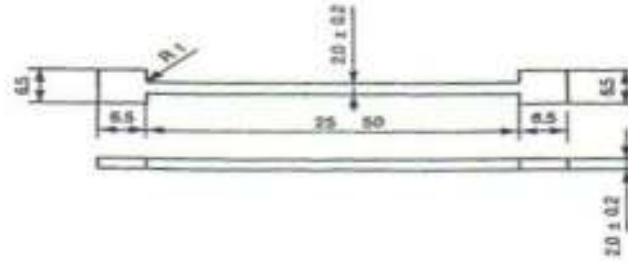
$$\% \text{ Deformasyon} = \frac{(L_R - L_I)}{L_T - L_I} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

Burada ;

L_I : Deformasyon öncesi uzunluk

L_T : Gerilmiş numunenin uzunluğu

L_R : Toparlanma sonrası uzunluk



Şekil 2.26 Çekme numunesi (Anonim, 1999, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 8, İstanbul) Bası kuvvetleri ile deformasyonda, silindirik şeklindeki numuneler, çelik takozlar arasında % 25 oranında sıkıştırılırlar. Bu durumda, bir fırın içerisinde yüksek sıcaklıklarda 24 saat veya 23 ° C 'de 30 dakika numune kendini toparlaması için bırakılır. (Şekil 2.27) Sabit basma altında kalıcı deformasyon aşağıdaki formüllerle hesaplanır: (Smith, L.P., 1993)

$$\% \text{ Deformasyon} = \frac{(t_i - t_r)}{t_i - t_s} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

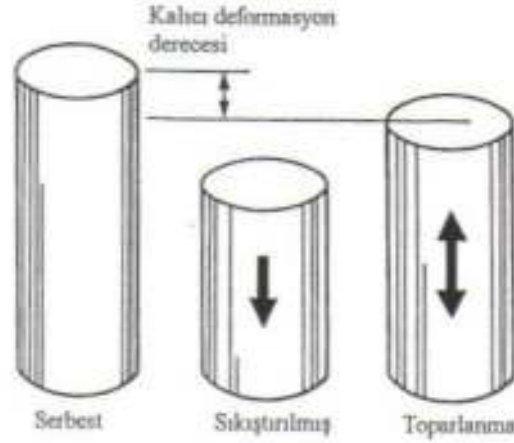
Burada ;

T_i : Numunenin ilk kalınlığı

T_r : Toparlanma sonrası kalınlık

T_s : Takoz kalınlığı

Kalıcı deformasyon testleri imalat kontrolü için faydalı olabilir, çünkü vulkanizasyon derecesi hakkında bilgi verir. Şekil 2.5 'de çapraz bağ yoğunluğunun kalıcı deformasyona etkisi gösterilmiştir. Kalıcı deformasyon ölçeğin üzerinde ise, karışımın uygun olmadığını gösterir.



Şekil 2. 27 Baskı altında kalıcı deformasyon (Anonim, 2002)

2.6.4 Sünme, Gerilme Gevşemesi

Kauçuğa sabit bir gerilme uygulandığında, şekil değiştirme zamanla artar. Bu davranış, sünme olarak isimlendirilir. Diğer taraftan, kauçuk sabit bir şekil değiştirmeye maruz kaldığında, gerilme zamanla azalır. Bu davranış da gerilme gevşemesi (relaxation) olarak adlandırılır. Sünme aşağıdaki formül ile de hesaplanabilir: (Smith, L.P., 1993)

$$\text{Sünme(\%)} = \frac{(D_t - D_1)}{D_1} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

Burada ;

D_1 : 1 da sonundaki şekil değiştirme miktarı (mm)

D_t : t da sonundaki şekil değiştirme miktarı (mm)

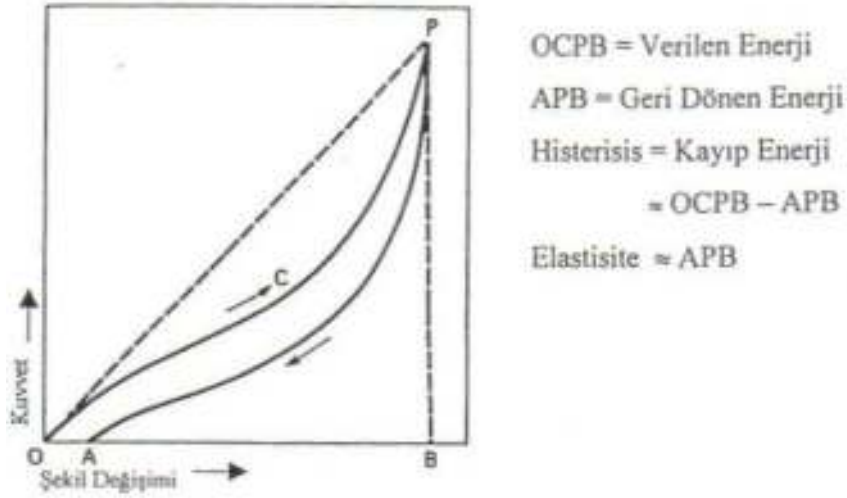
Kalıcı deformasyon, sünme ve gerilme gevşemesi kauçukta fiziksel ve kimyasal değişiklikler sonucunda oluşmaktadır. Fiziksel değişiklikler kauçuğun viskoelastik yapısından kaynaklanır. Genel olarak, fiziksel etkiler de yüksek sıcaklıklarda ve/veya uzun sürelerde daha yoğunken, kimyasal etkiler de yüksek sıcaklıklarda ve/veya uzun sürelerde etkindir. Sünme, elastomerin tipine ve bileşimine bağlıdır. Ayrıca ilk şekil değişimi ne kadar fazla ise, sünmede o kadar fazla olur. Sünme sıcaklıkla, oksidasyonla ve nemli ortamlarda artar. Sünme deformasyon tipine bağlıdır. Sünme hızı çekmede, kesmeye göre daha fazla iken, kesme de basmaya göre daha fazladır. Aynı şekilde dinamik yüklerde statik yüklere göre sünme daha fazladır. Karışımda dolgu miktarının artması, sünmeyi artırır. (Harris C.M., 1996)

2.6.5 Histerisis

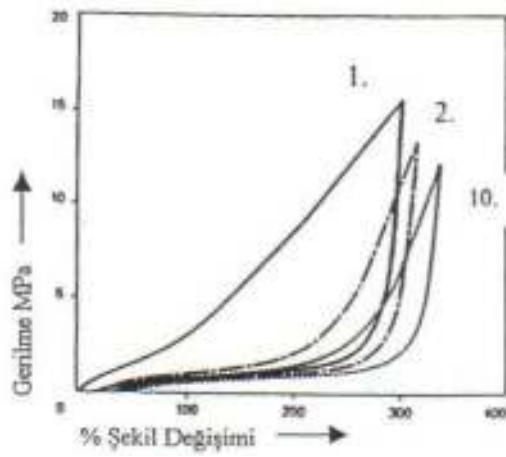
Kauçuk viskoelastik bir malzeme olduğu için, dinamik yük altında, hem elastik, hem de viskoz elemanlar önemlidir. Ideal elastik malzemelerde şekil değişimi için uygulanan kuvvet kalktığında enerji kaybı olmamaktadır. Fakat viskoz eleman, moleküler sürtünmeden dolayı şekil değişimini geciktirir ve enerji kaybı olur. Bu kayıp enerji ısı şeklinde yayılır ve kauçuğun sıcaklığı artar. (heat build-up). Bu kayıp enerjinin çevrime oranı çevrime oranının etkisi histerisis adını alır. Benzer şekilde elastisite de şekil değiştirme sonrası geri dönen enerjinin verilen enerjiye oranıdır.

(Harris C.M., 1996)

Tek bir çevrimlik yük uygulandığında elde edilen yük şekil değiştirme eğrisi şekil 2.28 ' de gösterilmiştir. Çevrim sayısı arttıkça, histerisisin azaldığı görülmektedir. Bu özellik, kauçuk parça üzerinde ölçüm yapılırken dikkate alınmalıdır. Şekil 2.29 ' de 1., 2., 10. çevrimden sonra çizilmiş histerisis eğrileri görülmektedir.



Şekil 2.28 Histerisis (Anonim, 2001)



Şekil 2.29 Çevrim sayısının histerise etkisi (Anonim, 2001)

2.7 Elastomerlerin dinamik özellikleri

2.7.1 Viskoelastik davranış

Viskoelastik davranış, ne ideal katı, ne de ideal sıvı olan, ancak her ikisinin de karakterine sahip malzemelerde görülür. Klasik elastisite teorisi, ideal katı malzemelerin davranışını Hooke Kanunu ile açıklar. Hooke Kanunu 'na göre aşağıda belirtilen eşitlikte görüldüğü gibi, gerilme şekil değiştirme ile, şekil değiştirme hızında bağımsız olarak orantılıdır. Şekil 2.30. b 'de İdeal Katının zaman bağılı şekil değiştirme eğrisi gösterilmiştir.

$$\sigma = E\epsilon \quad (\text{Eşitlik 2.4})$$

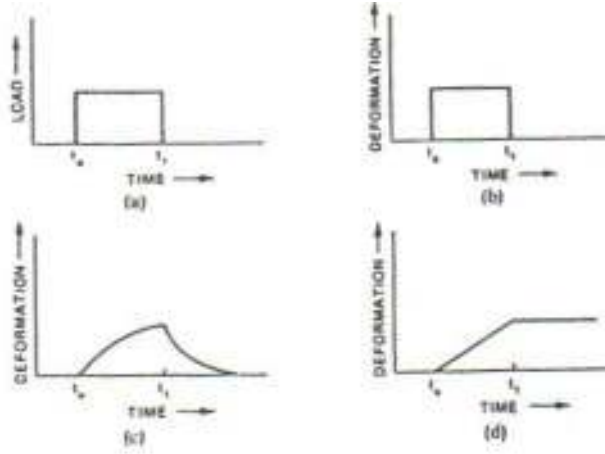
Burada ;

σ : Gerilme (MPa)

E : Elastisite Modülü (Mpa)

ϵ : Şekil Değiştirme Oranı (%)

Diğer taraftan ideal viskoz akışkanların mekanik özellikleri Newton Kanunu ile açıklanır. Eşitlik 2.5 'de görüldüğü gibi, Newton Kanunu'na göre, gerilmelerşekil değiştirme hızı ile şekil değiştirmenin kendisinden bağımsız olarak orantılıdır. Şekil 2. 30 'de ideal viskoz akışkanın zamana bağılı şekil değiştirme eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 2.30 Çeşitli malzemelerin şekil değiştirme-zaman eğrileri (Anonim, 1997)
 a. Yük-Zaman Eğrisi b.İdeal Katı malzeme c. İdeal kauçuk d.İdeal akışkan

Burada;

τ : Kesme Gerilmesi (Mpa)

μ : Dinamik viskozite (Pa.s)

$d\varepsilon/dt$: Şekil değiştirme hızı(1/s)

İki önemli sapma vardır: Birincisi, şekil değiştirme veya şekil değiştirme hızı doğrudan gerilme ile doğru orantılı olmayabilir, ancak daha komplike bir anlamda gerilmeye bağlı olabilir. Bu duruma katılarda elastiklik sınırının aşılmasında tanık olunabilir. İkinci olarak gerilme hem şekil değiştirmeye, hem de şekil değiştirme hızına ve hatta şekil değiştirmenin yüksek mertebeden türevlerine bağlı olabilir. Birinci durumda, gerilme şekil değiştirme oranı gerilme mertebesine bağlıdır. İkinci durumda ise , bu oran zamana bağlıdır ki, bu lineer viskoelastik bir davranış olarak adlandırılır. Lineer viskoelastik bir malzemenin mekanik bir davranışı, Hooke Kanunu'na uyan yay elemanları ve Newton Kanunu'na uyan sönüm elemanları içeren mekanik modellerle teslim edilir. (Harris C.M.,1996)

Gerilme ve şekil değişimi arasındaki bağıntı lineer viskoelastik bir malzeme için şu şekilde yazılabilir.(Genelleştirilmiş Hooke Kanunu):

$$\sigma \left[a_0 + a_1 \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) + a_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) + \dots + a_n \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} \right) \right] = \varepsilon \left[b_0 + b_1 \frac{\partial}{\partial t} + b_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) + \dots + b_n \left(\frac{\partial^n}{\partial t^n} \right) \right]$$

(Eşitlik 2.6)

Burada a_i, b_i sabitler ($i=1,2,\dots,n$) ve t zamandır.

Eğer gerilme ve şekil değişimi zamanla sinuzodial olarak değişirse , $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ ve

$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ yazılabilir. Bu durumda 5.6 Eşitliği 5.7 haline gelir.

$$\sigma [a_0 + (i\omega)a_1 + (i\omega)^2 a_2 + \dots] = \varepsilon [b_0 + (i\omega)b_1 + (i\omega)^2 b_2 + \dots] \quad (\text{Eşitlik 2.7.})$$

Burada Sonuçta

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = K' + iK'' = K^* \quad (\text{Eşitlik 2.8.})$$

şekilnde bir ifade elde edilir.

Burada K^* kompleks modül olarak adlandırılır. Kompleks modülün reel bileşeni (K') şekil değişimi ile aynı fazda, imajiner bileşeni (K'') ise buna dik doğrultudadır. K^* , şekil değiştirme frekansına bağlıdır.

Basma veya kesme çekme gerilmesi durumunda 2.8. eşitliği,

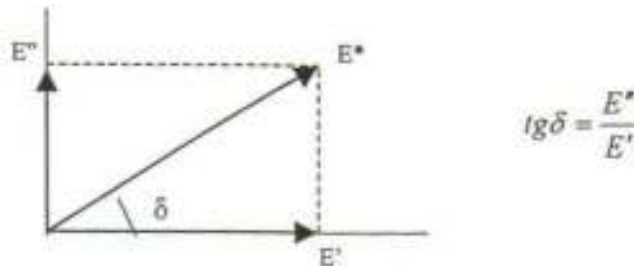
$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Kompleks Elastiklik Modülü} \quad (\text{Eşitlik 2.9.a})$$

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Kompleks kesme Modülü}$$

olur .

E' ve G' sırasıyla elastiklik ve kesme Modülü, E'' ve G'' ise kayıp Modülleri veya viskoz modül olarak adlandırılır. Viskoz modülün elastik modüle oranı kayıp faktörü olarak isimlendirilir ve $\tan \delta$ ile gösterilir. Şekil 2.31'de karakteristik büyüklükler şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil 2.32'de Maxwell ve Voigt cisimlerinden oluşmuş bir model ve şekil 2.33'de da bu modelin şekil değiştirme zaman eğrisi gösterilmektedir. Maxwell cismi, sıvı karakterli olup, gerilme etkisinde viskoz akış oluşur. Voigt cismi ise, katı karakterlidir ve gecikmiş elastik davranışı açık bir şekilde tanımlamaya yardım eder.(Harris C.M.,1999)



Şekil 2.31 Kompleks elastiklik modülü (Anonim, 2001)

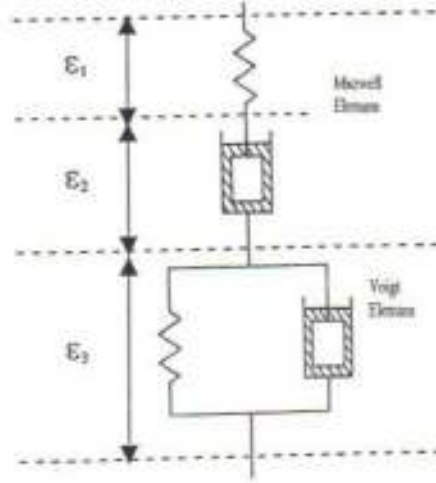
Elastomere bir gerilme uygulandığında; toplam şekil değişimi üç bileşenden oluşur;

Basit elastik tesir(ε_1)

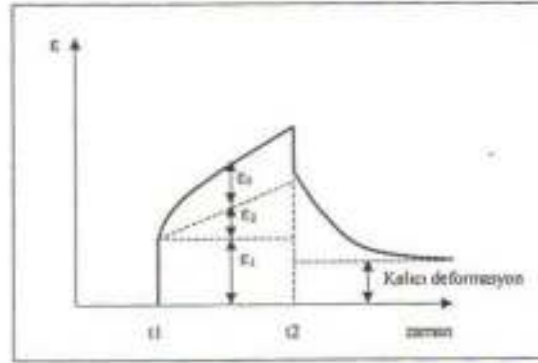
Molekül zincirlerinin uçları arasındaki mesafenin değişmesinden dolayı yüksek elastik şekil değişimi (ϵ_3)

Zincirlerin kayması sonucu, kalıcı (vizkoz) şekil değişimi (ϵ_2).

$$\epsilon_{\text{Toplam}} = (\epsilon_1) + (\epsilon_2) + (\epsilon_3) \quad (\text{Eşitlik 2.10})$$



Şekil 2.32 Maxwell voigt elemanı (Anonim, 2001)

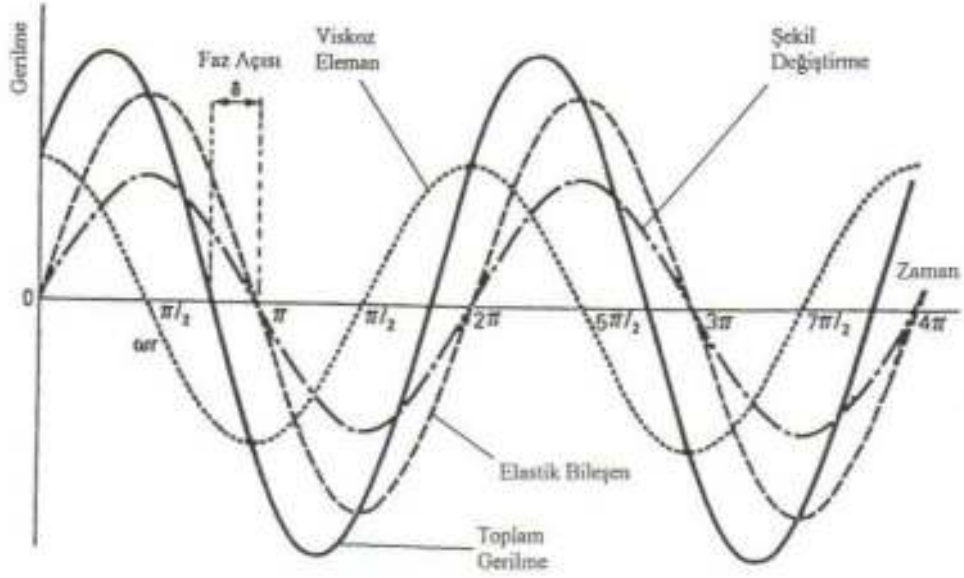


Şekil 2.33 Şekil değiştirme eğrisi (Anonim, 2001)

2.7.2 Dinamik özelliklerin ölçümü

Elastomerlerin dinamik özellikleri, elastomer numunelerinin sinüzoidal şekil değişimine verdiği cevabın ölçülmesi ile belirlenir. Şekil 2.34 'de sinüzoidal şekil değişiminin gerilme cevabının zamana göre değişimi gösterilmiştir. Şekil değişimi, elastomerlerin elastik bileşeni ile aynı fazdayken, viskoz bileşen ile aralarında 90° faz farkı vardır. Histerisis kayıplarından dolayı, şekil değişimi, gerilmeler toplamının belli bir farkla ardından ilerler. Aradaki bu fark, kayıp açısı ve faz açısı δ olarak adlandırılır. Malzeme ne kadar viskoz

olursa, kayıp açısı o kadar büyük olur. (Harris C.M.,1996)

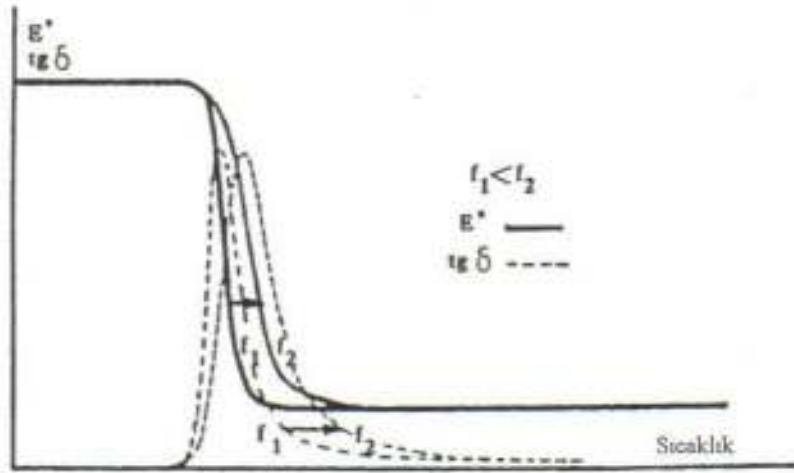


Şekil 2.34 Sinüzoidal şekil değişiminin gerilme cevabının zamana göre değişimi (Anonim, 2001)

Dinamik testlerin sonuçları, numunenin şartlarına, gerilmenin şekline, şekil değiştirme moduna (örneğin sinüzoidal olması) ve genliğine, frekansa ve sıcaklığa bağlıdır. Dinamik testlerin kesme kuvveti uygulanarak yapılması istenir. Zira kesmede kuvvet şekil değiştirme, yüksek şekil değiştirme oranına kadar lineerdir.

Şekil 2.35 'de kompleks elastiklik modülünün E^* ve faz açısının δ ve frekansa bağlı değişimi gösterilmiştir. Faz açısı maksimum değerine camı geçiş sıcaklığı T_g civarında ulaşmaktadır. Frekansın artması eğriyi sağa doğru ötelemiştir.

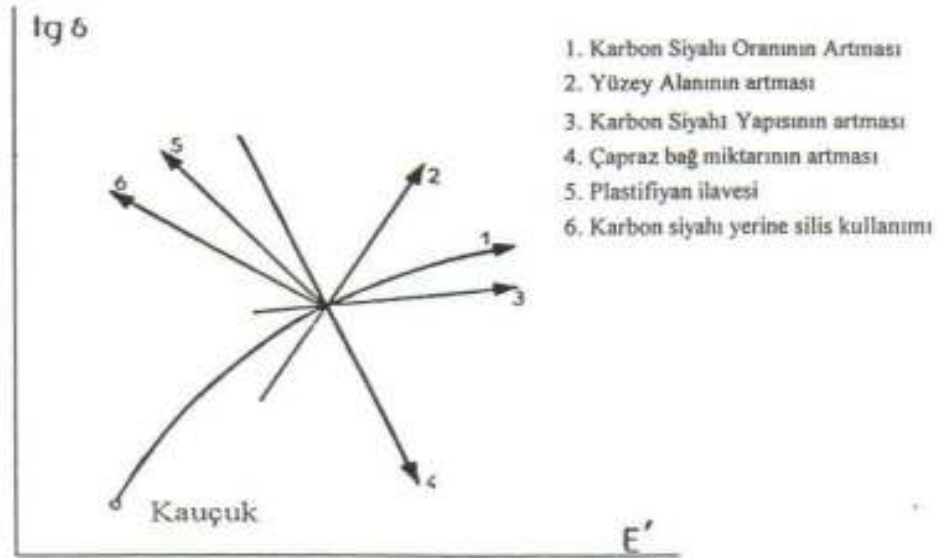
Elastomerin elastisitesi, (resilience) numunenin üzerine dengelenmemiş terazi kolunun serbest düşüş ile bırakılması ve kolon tekrar herhangi yüksekliğe kadar yükseldiğinin ölçülmesi ile hesaplanır. Elastisite, çarpma sonrası enerjinin çarpma öncesi enerjiye oranıdır. Çarpma sonrası enerji kayıplarının az olması, elastisite değerini arttıracaktır. Elastisite (resilience), yaklaşık olarak $\tan \delta$ 'ya bağlıdır. (Smith, L.P., 1993)



Şekil 2.35 E* ve tg δ değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimi (Anonim, 2001)

2.7.3 Karışımın dinamik özelliklere etkisi

Elastomerlerin camsı geçiş sıcaklığı Tg ile belirlenir. Düşük tg 'ye sahip elastomerlerin, amortisman (tg δ) değerleri düşük, elastisite değerleri yüksek olur. Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı - 60 ° C olduğu için düşük tg δ değerine sahiptir. Doğal kauçuk bu özelliğinin yanı sıra, üstün mekanik özellikleri, yük altında düşük sünme özelliğinden dolayı dinamik uygulamalarda çok kullanılmaktadır.



Şekil 2.36 Bileşenlerin elastisite ve tg δ özelliklerinin etkisi

Karbon siyahının dinamik özelliklere etkisi büyüktür. Karbon siyahı oranının artması rijitlik ve tg δ değerlerini artırır. Benzer şekilde yapının artması ve tanecik çapının küçülmesi aynı etkilere sahiptir. Diğer bileşenlerin etkileri bileşenler bölümünde açıklanmıştır. Bileşenlerin tg δ ve elastisite modülüne etkisi özet olarak şekil 2.36 ' da

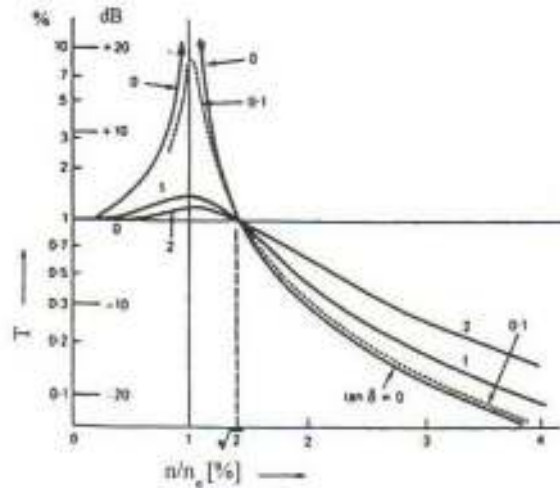
verilmiştir. (Metais J., 1998)

2.7.4 Geçirgenlik

Titreşim sönümlenme özelliği, geçirgenlik (transmissibility) ile ölçülür. Geçirgenlik, geçirilen kuvvetin uygulanan kuvvete oranı olarak ifade edilebilir, yüzde veya desibel (DB) ile gösterilir. Şekil 2.37 ' de değişik faz açısı değerlerinde geçirgenliğin frekansa oranına (n/n_0 ; n sistemin frekansı, n_0 doğal frekans) göre değişimi gösterilmektedir. Bu grafikten aşağıdaki veriler elde edilir ;

Geçirgenlik T değeri $n/n_0 = 1$ oranı çok düşük $\sqrt{2}$ veya olduğunda, 1 ' e eşit olduğu, Sönümlenme olmadığında rezonans ($n/n_0 = 1$) sivri noktasında T değeri çok yüksektir, fakat $\tan \delta$ arttıkça, T azalır.

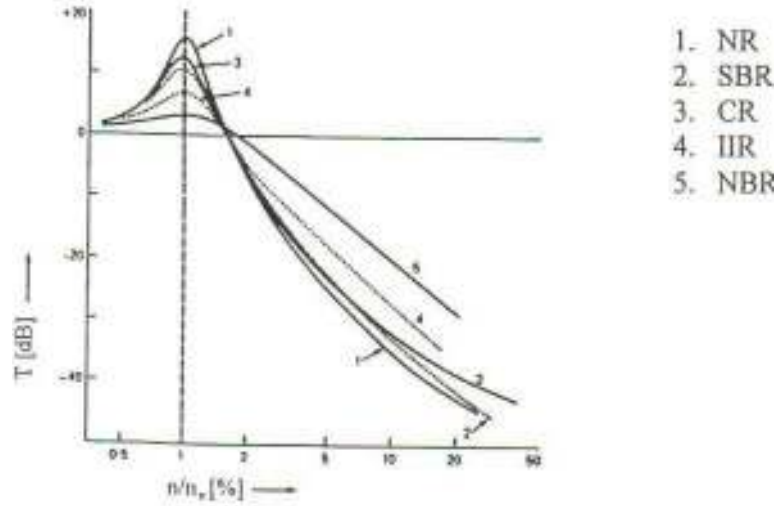
n/n_0 değeri arttıkça, T hızla düşer. $n/n_0 > \sqrt{2}$ için, $\tan \delta$ azaldıkça, T değeri de azalır. (Smith, L.P., 1993)



Şekil 2.37 Geçirgenliğin faz açısı ve frekansa göre değişimi (Anonim, 1997)

Elastomer tipine göre geçirgenliğin değişimi şekil 2.38 De gösterilmiştir. NR, EPDM, CR ve SBR düşük camısı geçiş sıcaklığına (T_g) ve bundan dolayı düşük sönümlenme özelliklerine sahiptir.Sonuç olarak, rezonans frekansında yüksek geçirgenlik özelliğine, yüksek frekanslarda düşük geçirgenlik özelliğine sahiptir.

Yüksek sönümlenme özelliğine sahip IIR ve NBR 'de diğer elastomerlere göre ters etkiler görülür. (Metais J., 1998)



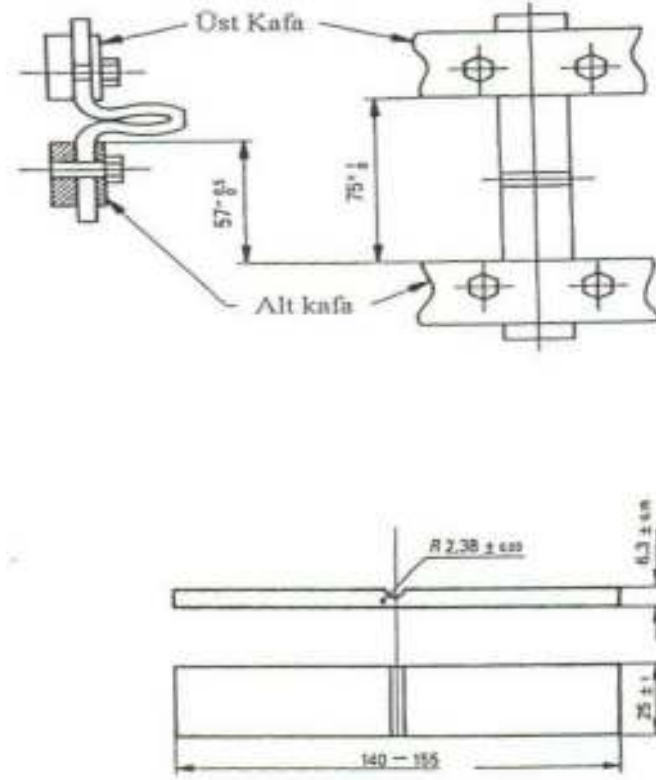
Şekil 2.38 Elastomere göre geçirgenlik özelliklerinin değişimi (Anonim, 1999)

2.7.5 Yorulma

Kauçuk parçaların tekrarlı gerilmeler sonucunda dayanımı azalır, kopma dayanımının çok altındaki gerilmeler kopmalar oluşabilir, buna neden yorulma olayıdır. Dinamik uygulamalarda tekrarlı gerilmeler yüzeyde çatlaklar meydana gelmesine ve bu çatlakların hızla büyümesine neden olur. Ayrıca tekrarlanan gerilmelerde, histerisis kayıplarından dolayı, parçanın iç ısınması artar.(heat build up) ve sonucunda parçalanma gerçekleşir. (Harris C.M.,1996)

Yorulma çatlama, elastomer tipine, çapraz bağlama şekline ve miktarın, dolgu maddelerine, koruyucu bileşenlerin varlığına bağlıdır. Sıcaklık, nem, ozon ve oksijen varlığı gibi çevresel faktörlerin yanı sıra, parçanın geometrisine, şekil değiştirme genliği ve yapısına, çevrimin frekansına göre değişim göstermektedir. Yorulma çatlama parça üzerinde gerilme yoğunluğunun yüksek olduğu alanda başlar.

De Mattia test makinası yorulma çatlama başlangıcını ve büyümesini ölçmek için yaygın olarak kullanılır. Şekil 2.39 görüldüğü üzere, üst kısım sabitken, eksantrik bir mil ile tahrik edilen alt kısım 5 Hz frekansta 57 mm'lik strokta hareket eder. En az 6 numune birlikte test edilmelidir. İlk çatlak oluşumunun meydana geldiği çevrim kaydedilir. Daha sonra belli bir çevrim sonrası çatlak büyümesi ölçülür. (Curchod J., 1984)



Şekil 2.39 De Mattie test makinasının prensibi ve kullanılan numune (Anonim, 2001)

Dinamik yorulma hem çatlak oluşumundan, hem de iç ısınma sonucunda oluştuğundan, yorulma testlerinin pratikte kullanılan parçalar üzerinde yapılması daha doğru sonuçlar verir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

EPDM ve NR esaslı numuneler kullanılarak yapılan uygulamalarda elastomer malzemelerde vulkanizasyon parametrelerinin değiştirilmesi ile kopma ve uzama değerlerinin değişimi gerilme deneyleri ile test edilmiştir.

Deneyden sağlıklı sonuç alınabilmesi için öncelikle numunenin uygun bir şekilde hazırlanması gerekmektedir. Numune hazırlama süreci, vulkanize olmamış malzemenin karıştırılması, kalıplanması ve pişmiş (vulkanize olmuş) hamurdan elde edilen levhalardan (sheet) numune temin edilmesi işlemlerini kapsar.

Kauçuk deney numuneleri, deneyden önce belli bir süre, standart bir sıcaklık ve bağıl nemli bir ortamda bekletilmelidirler. Deney numuneleri hazırlanırken dikkat edilecek genel kurallar aşağıdaki gibidir.

1) Standart sıcaklık ve bağıl nem olarak aşağıdakilerden biri seçilmelidir.

23 ° C ve % 50 bağıl nem

27 ° C ve % 65 bağıl nem

2) Yalnız sıcaklık kontrolü gerekli olduğunda aşağıdakilerden biri seçilmelidir.

23 ° C ve ortam nemi

27 ° C ve ortam nemi

3) Standart sıcaklık ve nem gerekli olduğunda deneyler ortam sıcaklığı ve neminde yapılır.

Tolerans açısından sıcaklık toleransı genel olarak ± 2 ° C 'dir. Yüksek duyarlılık istendiğinde bu ± 1 ° C 'ye düşer.

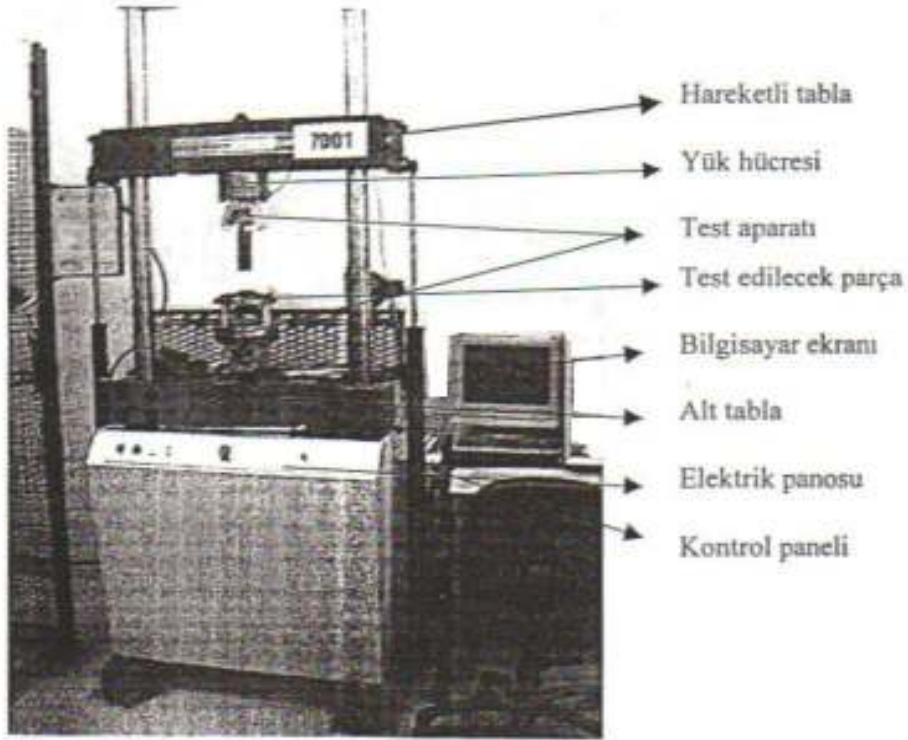
Bağıl nem toleransları \pm %5 'dir. Yüksek duyarlılık istendiğinde bu oran ± 1 ° C 'ye düşer.

Standart sıcaklık ve bağıl nem şartı varsa kondisyonlama süresi en az 16 saat olmalıdır. Sadece sıcaklık kontrolü gerektiren bir deneyde kondisyonlama süresi 3 saatten az olmamalıdır.

Vulkanizasyon ve deney arasındaki süre özel olarak belirtilmedikçe tüm deneyler için en az 16 saat en fazla 96 saat şeklinde olmalıdır.

Gerilme deneyi :

Bu deneyde elastomer malzemelerin çekme dayanımı ve kopma uzaması ölçülür. Gerilme uzama deneyleri extensiometre adı verilen test makinalarında papyon şeklindeki numuneler ile yapılır.(Şekil 3.1) Test için oluşan hamurdan levha şeklinde (sheet) numune alınarak , bu numuneden birbirine dik yönde en az 3 adet papyon şeklinde numune temin edilir. Papyon şeklinde numuneler standart kullanılan papyon kalıpları ile elde edilir. Papyondan elde edilen numunelerin kalınlıkları,uzunlukları gibi tüm ölçüleri mikrometre ile ölçülür. Toleransları $\pm 0,05$ mm'dir. DIN 53504 e göre papyon numunelerin çekilme hızları 200mm/dakikadır.



Şekil 3.1 Extensiometre test makinası

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMA

4.1 Vulkanizasyon parametrelerinin değişiminin kopma uzamaya etkisinin gerilme deneyi ile incelenmesi

EPDM ve NR malzeme ile oluşturulan kauçuk karışımlarından elde edilen levhalardan (sheet) alınan 30 farklı papyon şeklindeki numunenin ortam sıcaklığında 3 saat soğutulmasından sonra gerilme deneyi yapılmıştır. Daha önce belirttiğimiz gibi vulkanizasyon parametreleri sıcaklık, basınç ve zamandır. Deneyde sıcaklık ve basınç sabit tutulup vulkanizasyon süresi değiştirilerek kopma ve uzama değerleri incelenmiştir.

EPDM ve NR hammaddeleri ile hazırlanan numuneler 175 ° C ‘ de 6 ve 8 dakika vulkanize edilerek kopma ve uzamaları incelenmiştir. Aşağıda 6 ve 8 dakika için kopma ve uzama değerleri bulunmaktadır. Bu numunelerden elde edilen kopma ve uzama sonuçları ortalama alınarak karışımın kopma uzama değerleri bulunmaktadır. Karışımların istenilen değerlere uygunluğu, müşteri tarafından belirtilen değerlere yada müşteri şartnamelerine göre kontrol edilmektedir.

Yapılan bu uygulamada EPDM ve NR esaslı karışımlarda vulkanizasyon süresinin değişiminin kopma ve uzama değerlerine etkisini incelemek amaçlı olduğundan bulunan değerleri için şartname kontrolü yapılamamaktadır.

175 ° C ‘ de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma ve uzama değerleri Tablo 4.1 de, 175 ° C ‘ de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma ve uzama değerleri Tablo 4. 2 de gösterilmiştir. Şekil 4.1 de 175 ° C ‘ de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği, Şekil 4.2 de 175 ° C ‘ de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki uzama grafiği, Şekil 4.3 de 175 ° C ‘ de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği, Şekil 4.4 de 175 ° C ‘ de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki uzama grafiği gösterilmiştir.

EPDM esaslı karışım için vulkanizasyon süresinin artması ile kopma değeri %14 azalmakta fakat % uzama değeri %4 artmaktadır.

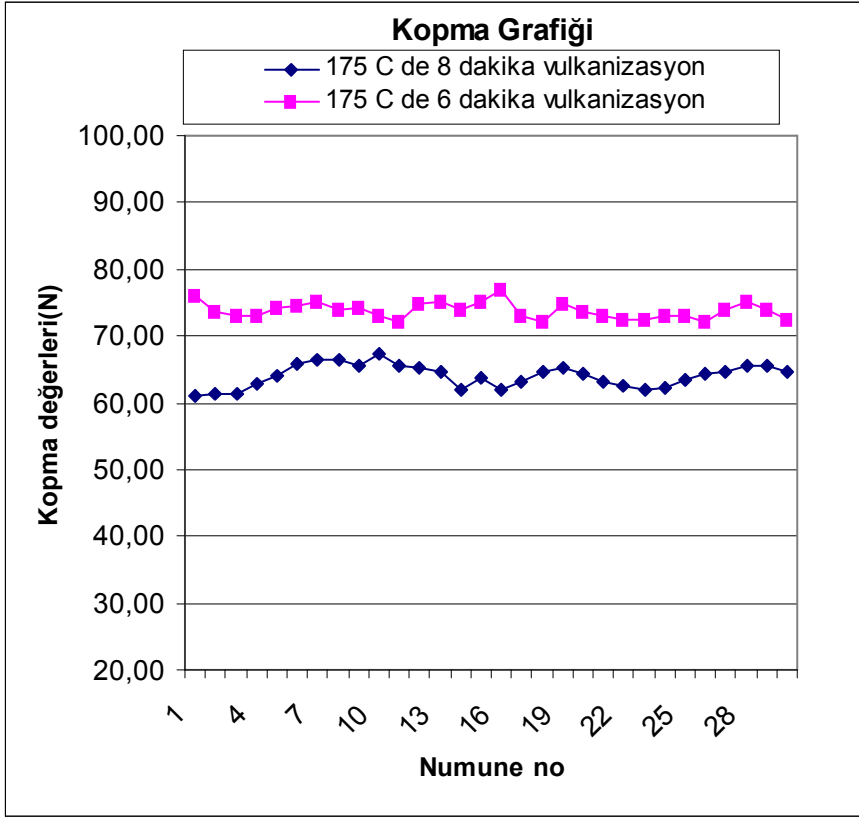
NR esaslı karışım için vulkanizasyon süresinin artması ile kopma değeri aynı kalmakta, fakat % uzama değeri % 7 oranında azalmaktadır.

Tablo 4.1 175 ° C 'de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma ve uzama değerleri

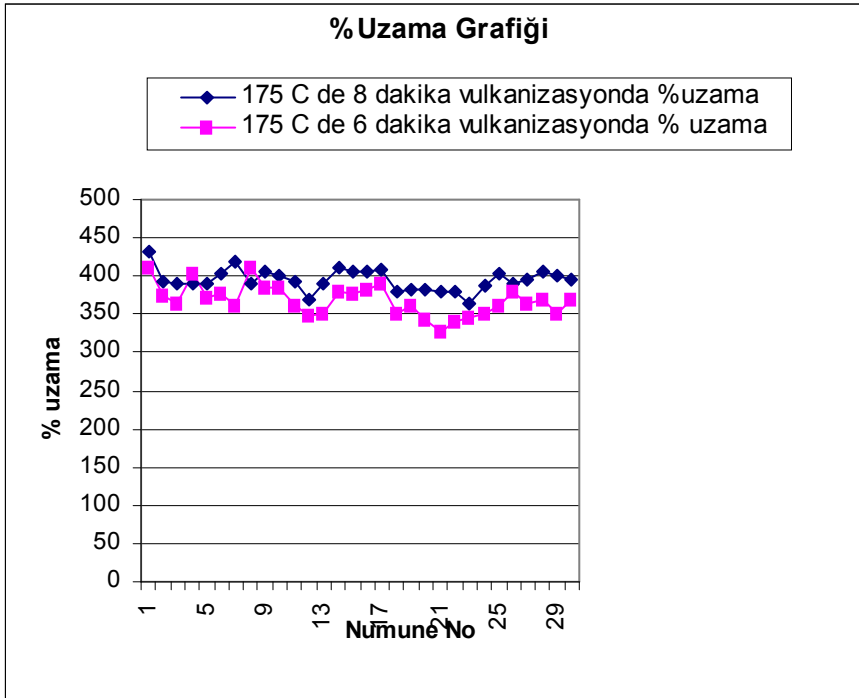
Numune No	6 dakika vulkanizasyon		8 dakika vulkanizasyon	
	Kopma(kg/s ²)	Uzama(%)	Kopma(kg/s ²)	Uzama(%)
1	76,00	412	61,00	433
2	73,50	374	61,30	393
3	73,00	363	61,30	390
4	73,10	404	62,90	389
5	74,20	372	64,00	390
6	74,50	376	65,80	404
7	75,20	360	66,40	420
8	74,00	410	66,50	390
9	74,30	385	65,60	406
10	73,00	385	67,30	401
11	72,10	360	65,50	392
12	74,70	348	65,30	370
13	75,00	352	64,70	390
14	74,00	380	62,00	410
15	75,00	376	63,70	406
16	77,00	383	62,00	406
17	73,00	390	63,10	408
18	72,20	350	64,60	380
19	74,70	360	65,30	381
20	73,70	343	64,20	383
21	73,10	326	63,20	380
22	72,30	340	62,50	380
23	72,30	345	62,00	365
24	73,00	350	62,20	388
25	73,00	360	63,50	404
26	72,00	380	64,30	390
27	74,00	365	64,70	395
28	75,00	368	65,50	405
29	73,80	350	65,50	400
30	72,30	370	64,70	395
Ortalama	73	374	64	390

Tablo 4.2 175 ° C 'de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma ve uzama değerleri

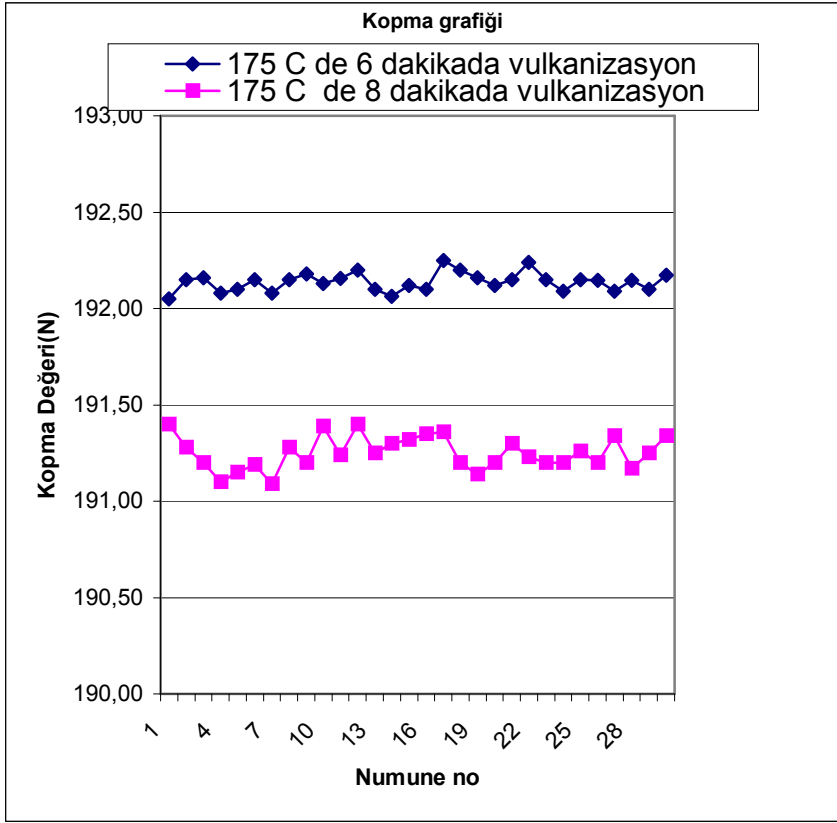
No	6 dakika vulkanizasyon		8 dakika vulkanizasyon	
	Kopma(kg/s ²)	Uzama(%)	Kopma(kg/s ²)	Uzama(%)
1	192,05	695,00	191,40	687,20
2	192,15	694,40	191,28	687,60
3	192,16	694,00	191,20	687,40
4	192,08	694,20	191,10	687,74
5	192,10	695,10	191,15	685,90
6	192,15	695,10	191,19	686,40
7	192,08	695,20	191,09	686,09
8	192,15	695,30	191,28	686,30
9	192,18	695,00	191,20	686,09
10	192,13	695,20	191,39	685,20
11	192,16	694,30	191,24	686,00
12	192,20	693,70	191,40	686,40
13	192,10	693,50	191,25	686,52
14	192,06	694,80	191,30	687,80
15	192,12	694,52	191,32	687,13
16	192,10	694,00	191,35	688,70
17	192,25	694,26	191,36	687,48
18	192,20	694,80	191,20	689,00
19	192,16	694,00	191,14	688,00
20	192,12	694,80	191,20	687,00
21	192,15	694,24	191,30	687,40
22	192,24	693,70	191,23	686,40
23	192,15	693,70	191,20	686,40
24	192,09	692,90	191,20	686,70
25	192,15	693,48	191,26	685,20
26	192,15	692,70	191,20	685,70
27	192,09	692,80	191,34	686,60
28	192,15	694,00	191,17	686,60
29	192,10	694,17	191,25	686,00
30	192,17	695,00	191,34	687,20
Ortalama	191	713	191	667



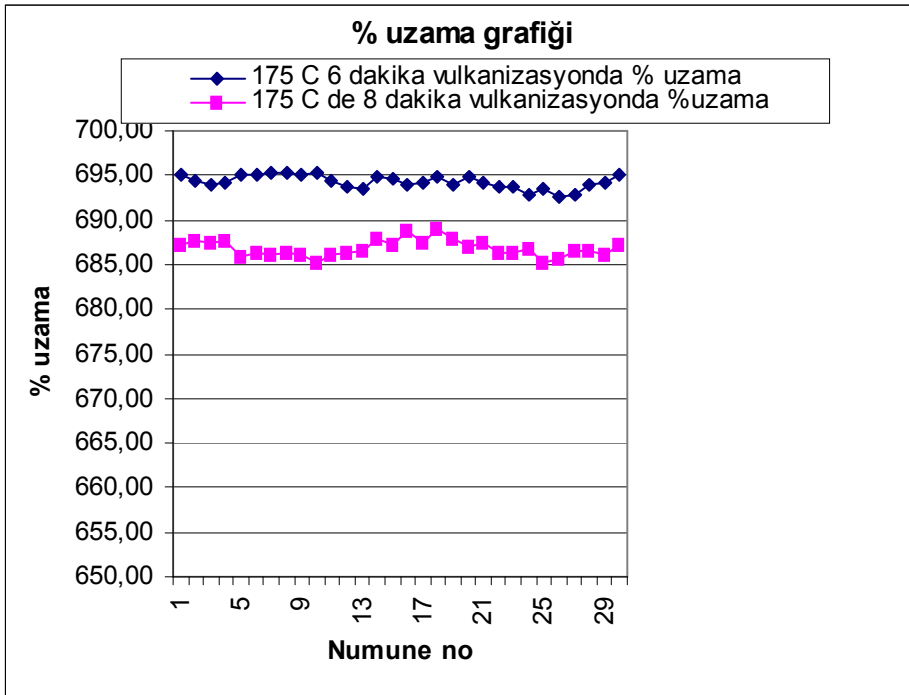
Şekil 4.1 175 ° C ' de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği



Şekil 4.2 175 ° C ' de EPDM esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki uzama grafiği



Şekil 4.3 175 ° C ‘ de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği



Şekil 4.4 175 ° C ‘ de NR esaslı karışım için 6 ve 8 dakika vulkanizasyon süresindeki kopma grafiği

5. SONUÇLAR

1) Elastomer malzemelerin statik ve dinamik özelliklerine en büyük etken, elastomerin tipi ve karışımın formülasyonudur. Günümüzde doğal kauçuk (NR), çok iyi elastisite, çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve yorulma özellikleri sayesinde dinamik uygulamalarda en çok kullanılan elastomer tipidir. Aynı şekilde, dolgu maddelerinin tipi, büyüklüğü gibi parametreler statik ve dinamik özellikleri etkilemektedir.

2) Çapraz bağ yoğunluğu ile elastomerlerin kopma dayanımı, histerisis, rijitlik, yırtılma dayanımı gibi mekanik özellikleri değişmektedir. Bu, elastomerlerin vulkanizasyon parametrelerini değiştirerek farklı özelliklerde parçalar elde edilebileceğini göstermektedir.

3) Vulkanizasyon parametrelerinin değiştirilmesi uygulamasında, vulkanizasyon süreleri değiştirilerek alınan numuneler üzerinde yapılan ölçümlerde, kopma uzamanın artan pişme süresi ile değişimi gözlemlendi. Burada yine elastomer tipinin önemli bir etken olduğu görüldü. Vulkanizasyon süresinin değişimi ile farklı elastomer cinslerinin farklı değişimler gösterdiği görüldü.

4) Test şartlarının da statik ve dinamik özellikleri etkilediği deneysel olarak doğrulandı. Genel bir kaide olarak, statik ve dinamik testlerde, sonuçlar üçüncü çevrim sonunda hesaplanmaktadır. Zira, artan çevrim sayısı ile bir çevrim sonunda ısı şeklinde yayılan kayıp enerji olan histerisis azalmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2001 Elastomer Teknolojisi – I , Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul
- Anonim, 2001 Elastomer Teknolojisi – II , Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul
- Anonim, 2005, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 2, İstanbul
- Anonim, 2005, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 1, İstanbul
- Anonim, 2004, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 1, İstanbul
- Anonim, 2004, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 2, İstanbul
- Anonim, 2004, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 3, İstanbul
- Anonim, 2003, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 6, İstanbul
- Anonim, 2003, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 5, İstanbul
- Anonim, 2002, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 6, İstanbul
- Anonim, 2001, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 13, İstanbul
- Anonim, 2001, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 10, İstanbul
- Anonim, 1999, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 8, İstanbul
- Anonim, 1998, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 12, İstanbul
- Anonim, 1997, Kauçuk Derneği Yayın Organı Sayı 10, İstanbul
- Brydson, J.A., 1988. Rubbers Materials and Their Compounds, Elsevier Applied Science, London
- Curhod J., 1984. Synthèse, Propriétés et Technologie des Elastomères, IFOCA yayınları, Paris
- C.W.Otterstedt-1979 R.S.Auda, Factors Influencing The Temperature Rise of EPDM in Continuous Vulcanization Media, Atlanta, Georgia, U.S.A
- Harris C.M., 1996 Shock and Vibration Handbook, McGraw-Hill, New York Harper CA (ed), 1992. Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, 2nd ed, New York, McGraw-Hill
- G.Stella, 1980 EPDM Cure Systems For Continuous Vulcanization, IRC Nurnberg
- G.Stella, 1979, Designing Light Colored EPDM Compounds For Microwave Vulcanization, IRC Venice
- M.Levy, 1982 Comparative Heat and Compression Set Resistance of EPDM and Various General Purposes and Specialty Rubbers, IRC Budapest,
- Metais J., 1998 Notions Sur Les Caoutchoucs, Modyn Yayınları, Nantes.

N.J.Moraison and M.Porter,1983, Temperature Effects On Structure and Properties During Vulcanization and Service of Sulphur Crosslinked Rubbers.IRC Nurnberg

Ohm RF (ed), 1990The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed, Norwalk, CT, R.T. Vanderbilt Co.

Smith, L.P., 1993 The Language of Rubber, Butterworth Heinemann, London

Savran,H.(1997) Etilen Propilen Kauçuklar, (Kauçuk Derneği Yayın Organı) Walker BM, and Rader CP (eds), Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd ed, New York, Van Nostrand Reinhold, 1988.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Elastomer>

<http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire94/art037.html>

<http://inventors.about.com/od/gstartinventors/a/CharlesGoodyear.htm>

http://lala.essortment.com/historyofrubbe_rcml.htm

[http://kutuphane.uludag.edu.tr/Univder/PDF/muh/2005-10\(1\)/mak04.pdf](http://kutuphane.uludag.edu.tr/Univder/PDF/muh/2005-10(1)/mak04.pdf)

<http://patents.globalspec.com/engineering->

[search/patents/thermoplastic/thermoplastic_elastomer_composition](http://patents.globalspec.com/engineering-search/patents/thermoplastic/thermoplastic_elastomer_composition)

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=385>

http://www.chemconsultants.org/sem_10.html

<http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/05/003.html>

<http://www.dow.com/specialtymonomers/app/chemproc.htm>

<http://www.euronet.nl/users/mavdijk/afm.htm>

<http://www.freepatentsonline.com/6512051.html>

<http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/SearchResults?criteria=Elastomer%20and%20Rubber%20Shapes>

<http://www.goodyear.com.tr/turkish/pages/tarihce.html>

<http://www.mcnallyinstitute.com/CDweb/d-html/d036.htm>

<http://www.naval-technology.com/contractors/noise/smac2/>

<http://www.uspatentserver.com/686/6861470.html>

<http://www.polyurethaneweb.com/directory.php?hk=2&k=4>

<http://www.timcorubber.com/definitions/index.asp>

[news.thomasnet.com/fullstory/456896/1728 - 57k](http://news.thomasnet.com/fullstory/456896/1728-57k)

Walker BM, and Rader CP (eds), 1988Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd ed, New York, Van Nostrand Reinhold.

www.skt.com.tr/malzeme.php?dil=t

TEŞEKKÜR

Öncelikle beni bugünlere getiren, desteklerini hiç esirgemeyen, bana her zaman destek olan aileme; değerli danışman hocam PROF.DR. SEDAT ÜLKÜ'ye ve eğitim öğretim hayatım boyunca bana emeği geçen tüm hocalarıma, bu projeyi hazırlamamda emeği geçen Oto Çığ A.Ő çalışanlarına, teşekkürü hatırlı bir borç biliyorum.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Düzce’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bursa’da tamamlayarak Ulubatlı Hasan Anadolu Lisesi’nden 1999 yılında mezun oldu. Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü’nden 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisansa başladı. Oto Çığ A.Ş ‘de 2004-2005 arasında yaklaşık 1,5 yıl ithalat ihracat sorumlusu olarak çalıştı ve Ağustos 2005 de Oto Çığ A.Ş ‘den ayrılarak Orhan Holding Sıla Teknik A.Ş ‘de satınalma mühendisi olarak çalışmaya başladı.