DOĞAL KAUÇUKLARDA ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞUNUN STATİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Büşra GÜLEÇ

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL KAUÇUKLARDA ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞUNUN STATİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Büşra GÜLEÇ
0000-0001-9160-8377

Doç Dr. Serpil KORAL KOÇ
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
POLİMER MALZEMELER ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans

DOĞAL KAUÇUKLARDA ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞUNUN STATİK VE DİNAMİK ÖZELLİKLER ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Büşra GÜLEÇ

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Malzemeler Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Serpil KORAL KOÇ

Bu tez kapsamında doğal kauçuk (NR) esaslı parçalarda vulkanizasyon pişirici sistemlerinden biri seçilerek, pişirici oranlarının çapraz bağ yoğunluğuna ve dolayısı ile parçanın statik ve dinamik özelliklere etkisi üzerine çalışılmıştır. Malzeme geliştirme çalışmaları için öncelikle NR kauçuk esaslı reçete formülasyonları tasarlanmıştır. Bu tasarımda kükürtlü pişirici sistemi kullanılarak başlangıçta etkili sistem, yarı etkili sistem ve konvansiyonel sistem olmak üzere 3 farklı reçete çalışması yapılmıştır. Çalışmaya Semi-EV sistem ile devam edilirken sıcaklığın, vulkanizasyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bir kauçuk reçetesi 140°C, 150°, C, 160°C ve 170°C olmak üzere farklı sıcaklıklarda üretilmiştir. Vulkanizasyonun 160 °C ‘de optimum seviyede olduğu kabul edilerek elde edilen numunelerde, çapraz bağ oluşumu ve yoğunluğunun tespiti için şişme (swelling) deneyi yapılmıştır. Swelling deneyi ile elde edilen veriler Flory Rehner denklemi kullanılarak, kauçukların çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır.

NR karışımlarının vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi için reometre testi yapılmıştır. Dinamik özelliklerin belirlenmesi için 13 mm çapında ve 6 mm kalınlığında test butonları, mekanik özelliklerin belirlenmesi için 2 mm kalınlığında standart test plakaları hazırlanmıştır. Test plakalarından; yoğunluk, sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması, yırtılma kuvveti testi yapılmıştır. Test butonlarından, dinamik ve statik sertlik ölçümleri alınmıştır. Deney ve test numuneleri incelendiğinde ilk üç deneme karışımından göstermiş olduğu iyi mekanik özelliklerinden dolayı semi-EV sistem ile reçete tasarımlarına devam edilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Diğer kauçuk karışımlarında 160°C’de TBzTD, MBTS, TMTD, MBT ve CBS hızlandırıcıların farklı oranlarda kullanılmasıyla statik ve dinamik özellikleri incelenmiştir. Mekanik özellikler ve dinamik özelliklerden çıkan sonuçlara göre optimum sonuçları veren karışım NR 8 karışımı olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doğal kauçuk, çapraz bağ yoğunluğu, vulkanizasyon, vulkanizasyon pişirici sistemleri

2022, viii + 90 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF CROSSLINK DENSITY ON STATIC AND DYNAMIC PROPERTIES IN NATURAL RUBBERS

Büşra GÜLEÇ

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Polymer Materials

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Serpil KORAL KOÇ

In this thesis, natural rubber (NR) based parts, one of the vulcanization curing systems was chosen and the effect of the curing ratios on the crosslink density and therefore on the static and dynamic properties of the part has been studied. Primarily, NR rubber based recipe formulations were designed for material development. In this design, 3 different recipe studies were carried out using the sulfur curing system such as effective system, semi-effective system and conventional system. A rubber recipe was produced at different temperatures as 140°C, 150°C, 160°C and 170°C in order to examine the effect of temperature on vulcanization while it is continuing the study with the Semi-EV system. The swelling test was carried out to determine the crosslink formation and density on the samples obtained by assuming that the vulcanization was at an optimum level at 160 °C. The crosslink density of rubbers was calculated by using the Flory Rehner equation obtained from the swelling experiment.

Rheometer test was performed to determine the curing properties of NR mixtures. Test buttons with a diameter of 13 mm and a thickness of 6 mm were prepared for the determination of dynamic properties, and standard test plates with a thickness of 2 mm were prepared for the determination of mechanical properties. Density, hardness, tensile strength and elongation at break, tear strength tests were conducted to determine mechanical properties from test plates. Dynamic and static hardness measurements were taken from the test buttons. When the test and test samples were examined, it was determined that recipe designs should be continued with the semi-EV system due to the good mechanical properties from showed from the first three trial mixtures. Static and dynamic properties of other rubber mixtures were investigated by using TBzTD, MBTS, TMTD, MBT and CBS accelerators at different rates at 160°C. It has been determined that the mixture that gave the best optimum result for the results obtained from the mechanical properties and dynamic properties was the NR 8 compound.

Key words: Natural rubber, crosslink density, vulkanization, vulcanization curing system

2022, viii + 90 pages.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince değerli destekleri ve katkılarıyla beni yönlendiren Doç.Dr. Serpil Koral Koç' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamda çok önemli katkıları olan, test numunelerinin hazırlanması, test edilmesi ve sonuçların yorumlanması konularında desteklerini esirgemeyen, Angst Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş., Malzeme Geliştirme Uzmanı Sıdıka Sertkol Kavuş ve TSF Performance Compounds Kauçuk A.Ş., İş Geliştirme Mühendisi Dr. Dilek Ayşe Boğa'ya teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam boyunca her türlü laboratuvar imkanından faydalanmama olanak sağlayan Tofaş Ar-ge Malzeme Mühendisliği Laboratuvar sorumlusu Halil İbrahim Okar'a teşekkür ederim. Testler süresince beni yalnız bırakmayan Tofaş Malzeme Mühendislik Uzmanı Ercüment Gürel'e teşekkür ederim.

Aileme ve özellikle sevgili eşim Oğuzhan Çakır'a çalışmalarıma verdiği destekler ve her zaman güvenini hissettirdiği için çok teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tezi Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından FHIZ-2021-598 numaralı hızlı destek projesi kapsamında desteklenmiştir.

Büşra GÜLEÇ
29/07/2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI 2
2.1. Polimer Tanımı 2
2.2. Polimerlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması 3
2.2.1. Termoplastik polimerler 3
2.2.2. Termoset polimerler 4
2.2.3. Elastomerler 4
2.3. Kauçuk 5
2.3.1. Kauçuğun tarihçesi ve kauçuk çeşitleri 6
2.3.2. Kauçuk çeşitleri 9
2.3.3 Kauçuk karışımı ve hazırlanması 23
2.4. Vulkanizasyon İşlemi ve Çapraz Bağlanma Mekanizması 37
2.4.1. Çapraz bağ yoğunluğunun mekanik özellikler üzerindeki etkisi 40
2.4.2.Vulkanizasyon türleri 41
3. MATERYAL ve YÖNTEM 50
3.1. Materyal 50
3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar 50
3.2 Yöntem 50
3.2.1. NR karışımlarının hazırlanması ve numunelerin tasarımı 51
3.2.3. Reometre testleri 55
3.2.4. Yoğunluk ölçümleri 57
3.2.5. Çekme testleri 58
3.2.6. Sertlik ölçümleri 60
3.2.7. Yırtılma mukavemeti testi 60
3.2.8. Statik ve dinamik testler 61
3.2.9. Çapraz bağ yoğunluğunun tespiti 62
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 66
4.1. Vulkanizasyon Sisteminin Belirlenebilmesi İçin Yapılan Çalışmalar 66
4.2 Vulkanizasyon Sıcaklığının Belirlenebilmesi İçin Yapılan Çalışmalar 73
4.3. Hızlandırıcı Tipinin Belirlenebilmesi İçin Yapılan Çalışmalar 77
5. SONUÇ 83
KAYNAKLAR 85
ÖZGEÇMİŞ 90

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
%	Yüzde
°C	Derece
Bar	Basınç Birimi
T	Sıcaklık
t	Zaman
Wrf	Şişen yapı içerisindeki kauçuk ağırlık oranı
Wsf	Şişen yapı içerisindeki solvent ağırlık oranı
X	Kauçuk solvent etkileşim parametresi
Vr	Şişen yapı içindeki kauçuk hacim oranı
Vs	Solvent molar hacmi
f	Çapraz bağ işlevselliği
Ηsweel	Çapraz bağ yoğunluğu
ρ	Yoğunluk
ρr	Kauçuk yoğunluğu
ρs	Solvent yoğunluğu
M_H	Maksimum viskozite değeri
M_L	Minimum viskozite
ts2	Scorch süresi
t_{90}	Optimum pişme süresi

Kısaltmalar	**Açıklama**
ACM	Akrilik kauçuk
AEM	Etilen akrilik kauçuk
CR	Kloropen kauçuk
ECO	Epiklorhidrin kauçuk
EPDM	Etilen propilen dien monomer
EPM	Etilen propilen monomer
FKM	Florokarbon kauçuk
Init	Başlangıç viskozite değeri
NBR	Akrilonitril bütadien kauçuk
NR	Doğal kauçuk
phr	100 kısım kauçuk
PMMA	Polimetil metakrilat
PP	Polipropilen
SBR	Stiren bütadien kauçuk
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TPE	Termoplastik elastomer
VMQ	Silikon Kauçuk

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1	Polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi …….....	2
Şekil 2.2	(a) Polimer moleküllerinin çapraz bağlanmamış yapısı, (b) Polimer moleküllerinin çapraz bağlanmış yapısı……	6
Şekil 2.3	Kauçuk ağacından lateks toplanması……..	7
Şekil 2.4	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı……	9
Şekil 2.5	Cis 1-4 poli isopren polimeri……..	10
Şekil 2.6	Stiren-bütadien kauçuğun kimyasal formülü …….	11
Şekil 2.7	Akrilonitril bütadien kauçuğu ……	12
Şekil 2.8	Florokarbon kauçuğun yapısı ……	14
Şekil 2.9	Silikon kauçuğun kimyasal yapısı…….....	15
Şekil 2.10	EPDM kauçuğunun yapısı…….....	16
Şekil 2.11	Kloropenin kimyasal yapısı……	18
Şekil 2.12	AEM'nin kimyasal yapısı…….....	20
Şekil 2.13	Poliakrilat kauçuğun yapısı……	21
Şekil 2.14	Akrilat türevleri…….....	22
Şekil 2.15	Epiklorohidrin kauçuklarının monomerleri……	23
Şekil 2.16	Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun elastomeri güçlendirmesi üzerine etkisi……..	27
Şekil 2.17	Farklı hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına etkileri……	30
Şekil 2.18	Tetrametiltiuram disülfid'in kimyasal yapısı……	31
Şekil 2.19	Tetrabenziltiuram disülfürün kimyasal yapısı……	32
Şekil 2.20	MBT, MBTS ve ZMBT'nin kimyasal yapısı……	33
Şekil 2.21	N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamidin kimyasal yapısı……..	34
Şekil 2.22	Antioksidan etkisi, peroksit ve kükürt ile kürlenmiş EPDM…….	37
Şekil 2.23	Kauçuklarda çapraz bağ oluşumu……..	38
Şekil 2.24	Vulkanizasyon eğrisinin şeması…….	39
Şekil 2.25	Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel özelliklerine etkisi……	41
Şekil 2.26	Moleküller arası çapraz bağ yoğunluğu…….	43
Şekil 2.27	Çapraz bağlamanın verimliliği……..	43
Şekil 3.1	Tangential Werner PFLeiderer marka dahili karıştırıcı….....	52
Şekil 3.2	Banbury sonrası kauçuk karışımı……..	53
Şekil 3.3	Two Roll Mill C2 250X500……...	53
Şekil 3.4	Vulkanize kauçuk hamurları……...	55
Şekil 3.5	Test plakası ve test butonu…….	56
Şekil 3.6	Çalışmada kullanılan reometre cihazı……	57
Şekil 3.7	Vulkanizasyon eğrisi…….....	57
Şekil 3.8	Çalışmada kullanılan yoğunluk ölçüm cihazı……	59
Şekil 3.9	Çalışmada kullanılan çekme test cihazı…….....	60
Şekil 3.10	Çekme deneyinin şematik gösterimi…….....	60
Şekil 3.11	Test çubuğu……	61
Şekil 3.12	Çalışmada kullanılan sertlik ölçüm cihazı…….	61
Şekil 3.13	Çalışmada kullanılan hassas terazi…….	65
Şekil 3.14	Nükleon TT107 marka etüv……...	65
Şekil 3.15	Toluen içinde şişen numuneler……..	66

Şekil 3.16	Aseton ekstraksiyonu…….....	66
Şekil 3.17	Çözücüde şişme…….....	67
Şekil 4.1	Kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti ölçüm testlerinin sonuçları……..	70
Şekil 4.2	Kuvvet deplasman eğrisi……	72
Şekil 4.3	Statik stiffness eğrileri……	72
Şekil 4.4	Dinamik stiffness eğrileri……...	75
Şekil 4.5	Sertlik ölçümlerinin ve çapraz bağlanma testlerinin sonuçları……..	78
Şekil 4.6	Sülfenamidlerin 150°C'de tipik kürlenme özellikleri……	81
Şekil 4.7	Sertlik ölçümleri ve çapraz bağlanma test sonuçları……..	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	Polimerlerin sınıflandırılması……..	3
Çizelge 2.2.	Vulkanize olmuş ve olmamış kauçuğun özellikleri…….	5
Çizelge 2.3.	Tipik kauçuk reçete formülasyonu……..	24
Çizelge 2.4.	Doğal kauçukta hızlandırıcıların bağıl aktivitesi…….	29
Çizelge 2.5.	Kükürt köprüsü bağlanma enerjisinin türü (kJ/mol)……	43
Çizelge 2.6.	Vulkanizasyon türlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları…….	44
Çizelge 2.7.	EV sistemlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları….	45
Çizelge 2.8.	Semi- EV sistemlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları…….	46
Çizelge 2.9.	CV sistemlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları….	47
Çizelge 2.10.	Bir çapraz bağdaki kükürt atomlarının sayısı……..	47
Çizelge 2.11.	Kür sistemlerinin çapraz bağlantı türleri ve vulkanizat özelliklerine etkisi……	48
Çizelge 3.1.	Çalışmadaki NR karışımlarının içeriği ……...	51
Çizelge 3.2.	Çalışma kapsamında üretilen NR karışımları ve numunelere verilen kodlar……...	54
Çizelge 4.1.	Vulkanizasyon sisteminin belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen reometre testlerinin sonuçları…….	68
Çizelge 4.2.	Sertlik ölçümlerinin ve çekme testlerinin sonuçları…….	69
Çizelge 4.3.	Statik ve dinamik testlerin sonuçları……	73
Çizelge 4.4.	NR3 ve NR4-160'ın özelliklerinin kıyaslaması……...	76
Çizelge 4.5.	Reometre test sonuçları……	77
Çizelge 4.6.	Çekme testlerinin sonuçları…….	78
Çizelge 4.7.	Reometre testlerinin sonuçları…….	79
Çizelge 4.8.	NR7 ile NR11'nin test sonuçlarının karşılaştırılması …….	84

1. GİRİŞ

Kauçuk türü malzemeler, günlük yaşamın içinde her alanda yer almış vazgeçilmez bir mühendislik malzemesidir. Sahip oldukları yüksek kopma ve yırtılma mukavemeti, yüksek çiğ kauçuk dayanımı, yüksek elastikiyet ve dinamik değerler gibi olumlu özellikler nedeniyle endüstride büyük bir kullanım alanına sahiptir. Kauçuklar, otomobil sektörü başta olmak üzere hortum, cam silecekleri, güç iletim kayışları, contalar, aks körükleri, kapı ve cam fitilleri, conta ve o-ring gibi günlük yaşamdaki birçok araç ve gereçte kullanılmaktadır.

Kauçuklar sentetik ve doğal kauçuk (NR) olmak üzere iki gruba ayrılır. Ağaçların özsuyundan elde edilen kauçuklara NR, petrol ürünlerinden elde edilenlere ise sentetik kauçuk denir. NR, endüstride antivibrasyon ürünlerinde, sönümleme ve dinamik özelliklerinin iyi olması beklenen uygulamalarda kullanılan malzemelerin başında gelmektedir.

Kauçuk karışımları istenilen fiziksel özellikleri elde edebilmek amacı ile farklı kimyasalların değişik oranlarda homojen olarak karıştırılmasıyla elde edilir. Bu maddelerden her biri proses esnasında vulkanizasyonda veya kullanım sırasında bir fonksiyonu yerine getirir. Vulkanizasyon prosesi, kauçuk parçaların performansları ve mekanik özelliklerini önemli derecede etkiler. Vulkanizasyon prosesinde sıcaklık, zaman ve basınç olmak üzere temel parametreler göz önünde bulundurularak istenilen nihai ürün özellikleri elde edilir.

Bu çalışmada; doğal kauçuk ile hazırlanan numunelerde vulkanizasyon parametrelerinin çapraz bağlanma miktarı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen çapraz bağlanma miktarı kauçuğun dinamik ve statik özelliklerini direkt olarak etkilemektedir.

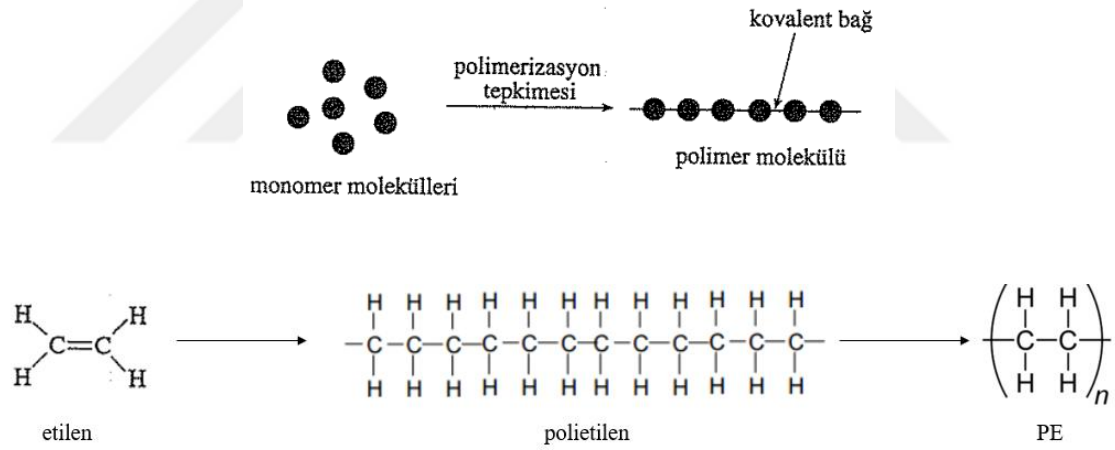
Tezin ikinci bölümünde kauçuklar ve vulkanizasyon sistemleri konusunda kısa bir literatür bilgisi verilmiştir. Üçüncü bölümde, kullanılan numuneler ve yapılan testler açıklanmıştır. Dördüncü bölümde, elde edilen test sonuçları verilmiştir. Beşinci bölümde ise yapılan tez çalışması ve elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer Tanımı

Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirine kimyasal bağlarla bağlanan ve en az iki fonksiyonlu grup veya çifte bağ içeren küçük moleküllere monomer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı organik maddelere polimer denir.

Monomerler uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucunda kimyasal bağlarla polimer moleküllerine dönüşürler. Etilenin polimerleşerek polietilene dönüşümü Şekil 2.1'de basitçe gösterilmiştir (Saçak, 2007).



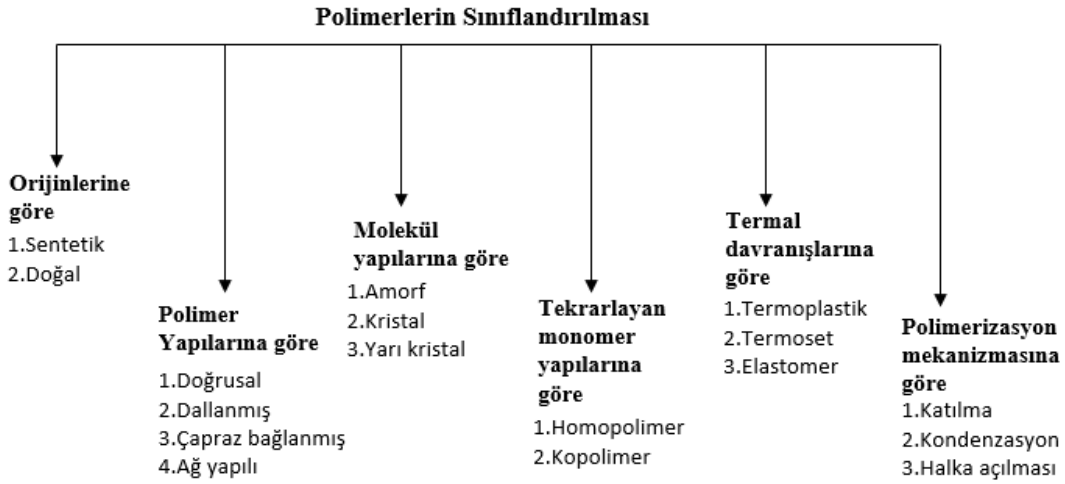
Şekil 2.1. Polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi (Saçak, 2007)

Polimer moleküllerini oluşturan monomer moleküllerinin sayısı diğer bir ifadeyle tekrarlanan birimlerin sayısıdır. Tekrarlanan birim 'n' arttıkça polimerin molekül ağırlığı da artar.

2.2. Polimerlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

Polimerler, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından değerlendirildiklerinde üretimleri ve işlenmeleri kolay olan malzemeler grubunda yer almaktadır. Isıl genleşme ve elektrik yalıtkanlığı özelliği sebebiyle çok kullanılan malzemeler arasındadır. Polimerler, fiziksel olarak kolay şekillendirebilir, düşük sıcaklıkta eriyebilir ve çoğunlukla geri dönüştürülebilir özelliktedirler. Hafif ve ucuzdurlar. Kimyasal açıdan korozyona uğramazlar ve inert durumdadırlar. Polimerlerin genel olarak sınıflandırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir (Saçak, 2007).

Çizelge 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması (Savran, 2001)



2.2.1. Termoplastik polimerler

Termoplastikler ısı ve basıncın etkisiyle eriyerek enjeksiyon ya da ekstrüzyon makinesinden çıkarak sıvımsı akış gösteren, bu durumda şekil alabilen ve soğutulduğunda tekrar sertleşip eski haline geri dönebilen plastiklerdir. Bu şekillendirme sırasında kimyasal değişikliğe uğramazlar. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerebilirler. Geri dönüşümü olan malzemelerdir. Uygun çözücülerde çözünebilirler ve genellikle enjeksiyon ile şekil alabilen, ekstrüzyon ile hammadde üretimi olan malzemelerdir. Termoplastik polimerler, çok çeşitli plastik malzemelerle temsil edilir.

- Amorf termoplastikler, genellikle rastgele düzenlenmiş moleküllerle şeffaftır. Bu tip polimerlerin örnekleri polivinil klorür (PVC), polimetilmetakrilat (PMMA), polikarbonat (PC), polistiren (PS) ve akrilonitrilbutadien stirendir (ABS).
- Yarı kristalli polimerler, kristalli polimerlerin ve amorf polimerlerin birleşik özelliklerini sunar. Bu grubun temsili polimerleri, polyester polibütilen tereftalat (PBT) ve poliamid imid (PAI)'dir (Grigore, 2017).

2.2.2. Termoset polimerler

Termosetler ısı ve basınç ile şekillenebilen fakat eski haline dönmeyen çapraz bağlı polimerlerdir. Yapılarında çapraz bağlar olduğu için ısıya dayanıklıdırlar. Çözücülerde çözünmez ve şişerler. Termoset polimerler, bir ısıtma adımı sırasında geri dönüşü olmayan bir şekilde katı bir malzemeye yol açan sıvı bir çözeltiden başlayarak oluşturulmalarıyla karakterize edilen bir plastik ailesidir. Bu anlamda, bazı istisnalar dışında, uygun bir sıcaklığa kadar ısıtıldığında tersinir bir katı-sıvı geçişi gösteren termoplastik polimerlerden farklı bir davranış sergilerler. Tersinir olmayan sıvı-katı geçişi, UV veya elektron ışını ışıması gibi başka yollarla da üretilebilmesine rağmen, elde edilen ürünlere ısıyla sertleşen polimerler de denir. İlk sıvı çözeltinin katıya dönüştürüldüğü süreç genellikle malzemenin kürlenmesi olarak bilinir. Çapraz bağlı yapıdan dolayı, çoğu durumda geri döndürülemez, bu nedenle ortaya çıkan malzemenin sıvı hale getirilmesi, oluşturulan kovalent bağların kırılmasını gerektirecektir. Bu durum ilk komonomerlerin geri kazanılması yerine malzemenin bozulmasına yol açan bir işlemdir (Pascault ve Williams, 2013).

2.2.3. Elastomerler

Kuvvet etkisiyle uzayabilen ve kuvvet etkisi ortadan kaldırıldığında orijinal haline geri dönebilen polimerlere elastomer denir. Elastomerler, düşük sıcaklıkta camsı sertliğinde, yüksek sıcaklıklarda da koyu sıvımsı akışkanlık göstermeyen çapraz bağlanmış, elastik özellikler sergileyen polimerik malzemelerdir. Sertleştiğinde, sıcaklık değişimlerinden ve esneme veya sıkışma gibi baskılardan etkilenmez. Kolay çizilmeyen, darbelere karşı dayanıklı, çeşitli kimyasallara karşı korozyon direnci olan malzemelerdir.

Elektriği iletmemeleri ve termal yalıtım özellikleri birçok üründe tercih edilmelerinin sebebidir. Diğer malzemelerle kolaylıkla karışarak, belirli özellikleri daha da güçlendirerek yeni malzeme özellikleri ortaya çıkarabilirler. Elastomerler metal, sert plastik gibi birçok malzemeyle veya farklı kauçuk türleriyle uyumlu şekilde kolayca bir arada kullanılabilir. Geri dönüşüme ilişkin karşılaşılan sorun, çapraz bağlı polimerler olan elastomerlerin eritilememesi ve yeniden şekil vermeye elverişli olmamasıdır. Bu açıdan plastiklerden büyük ölçüde ayrılırlar (Drobny, 2014).

2.3. Kauçuk

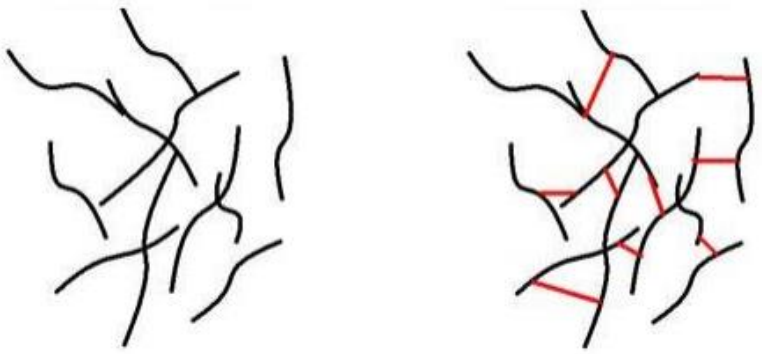
Çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir (Şekil 2.2). Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı akış gösterebilirler. Böylece uygun şartlar altında şekillendirilebilirler (Olcay, 2003).

Çapraz bağlanabilme özelliği kauçuk malzemenin kükürt ile doyurularak gerçekleşen vulkanizasyon işlemi ile açıklanabilir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak, geri dönüşümü olmayan çapraz bağlarla bağlanan ve elastik özelliklere sahip malzeme durumuna gelme prosesidir (Peltola, 2013).

Vulkanizasyon öncesinde malzeme plastik özellikler gösterirken, vulkanizasyon sonrası yerini yüksek elastik özelliklere bırakır. Vulkanize olmuş ve vulkanize olmamış kauçuğun özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Erkek, 2007).

Çizelge 2.2. Vulkanize olmuş ve olmamış kauçuğun özellikleri

Vulkanize olmamış kauçuk		Vulkanize olmuş kauçuk
Yumuşak		Sert
Yapışkan		Yapışkan olmayan
Düşük mukavemet	⟶	Yüksek mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon		Düşük kalıcı deformasyon
Çözünme		Çözünmez ya da az çözünür
Isıdan etkilenme		Isıdan az etkilenme
Termoplastik Özellikler		Elastik özellikler



(a) (b)

Şekil 2.2. (a) Polimer moleküllerinin çapraz bağlanmamış yapısı, (b) Polimer moleküllerinin çapraz bağlanmış yapısı (Peltola, 2013)

2.3.1. Kauçuğun tarihçesi ve kauçuk çeşitleri

Kauçuk, Hevea brasiliensis ağacının öz suyundan (lateks) elde edilen bir üründür. Hevea ağacına çizikler atılarak, ağaç üzerinden lateks sıvısının bir kaba toplanarak elde edilmesiyle oluşturulan kauçuk sonrasında kurutma ve işleme proseslerinden geçerek nihai ürün haline gelir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kauçuk ağacından lateks toplanması (https://tekstilsayfasi.blogspot.com/) (erişim tarihi 15.04.2022)

Kauçuğun zaman içerisinde gelişimi ve üretimi kronolojik olarak aşağıda özetlenmiştir (Vahapoğlu, 2007);

1493 – Avrupalıların ilk defa kauçuk ile karşılaşmaları Christopher Columbus'un Amerika'ya ikinci seyahati ile oldumuştur. Yapılan kazılardan 6. yüzyılda kauçuğun dini törenlerde kullanıldığı anlaşılmaktadır. Azteklere ait dini törenlerin yapılışını gösteren ve kauçuk figürlerinin de yer aldığı duvar resimleri bulunmaktadır.

1735 – Charles Marie de la Condamine ilk defa kauçuk ile karşılaşmış ve muz yapraklarıyla sarılmış kauçuk meşalelerin akşamları aydınlanmak amacıyla kullanıldığını görmüştür.

1743- Charles Marie seyahatinden dönüşü sırasında Amazon nehri boyunca kauçuk ağaçlarının nehir kıyısında yetiştiğini görmüş ve bölge yerlilerinin kauçuk ağacını cahutchu olarak adlandırdıklarını belirtmiştir.

1751- Charles keşfi sırasında gözlemlediklerini toparlayıp Kraliyet Bilimler Akademisi'ne sunduktan sonra Hevea ağacından sıvı kauçuğu nasıl topladıklarını ve katılaştırılmış tortunun nasıl su geçirmez dokuma, ayakkabı ve elastik su şişesi yapımında kullanıldığını anlatmıştır. Ayrıca yere bırakıldığı zaman tekrar sıçrayan kauçuk toplardan da bahsetmiş ve kauçuğun dalgıç elbisesi olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Fransız araştırmacı bu yeni maddeyi ise yerlilerin kullandığı kelimelerden türeterek Caoutchouc (ağlayan ağaç) olarak adlandırmıştır.

1763 – Herisant ve Macquer birbirlerinden ayrı olarak terebentinin kauçuğun çözücüsü olduğunu ve sıvı haldeki kauçuğun terebentin içine katılmasıyla yapıştırıcı olarak kullanılabileceğini keşfetmişlerdir.

1770 – Joseph Priest kurşun kalem yazısını silmek için kullanılan ekmek kırıntılarının yerine kauçuğun kullanılabileceğini belirtmiştir. Kauçuk ilk silgi malzemesi olarak satılmaya başlanmıştır.

1791 – Grossart, kauçuk şeritleri ısıtıp eterle yapıştırarak kauçuk tüpler imal etmiştir.

1813 – Amerika'da kauçuk ile ilgili ilk patent alınmıştır.

1818 – İskoç tıp öğrencisi James Syme kömür katranını damıtarak elde ettiği ispirtonun kauçuk için en iyi çözücü olduğunu bulmuştur.

1823 – Charles Macintash, İskoçyalı bir kimyacı, su geçirmez tekstil ürünlerinin geliştirilmesi ile ilgilenerek bir pamuk fabrikasıyla ortaklık kurmuştur.

1827 – London Fresh Wharf'daki büyük yangınında kauçuk, yangın hortumu olarak kullanılmıştır.

1839 – Charles Goodyear tarafından vulkanizasyon işlemi bulunmuş sonera kauçuğun sanayide kullanımı hızlı bir şekilde artmıştır.

1832 – Amerika'daki Roxbury India Rubber şirketinde kalender makinaları kullanılarak kauçuk eşyalar üretilmeye başlanmıştır.

1856 – Kauçuk sanayisinde ekstrüzyon makinalarının ilk olarak kullanımı ile ilgili şüpheler olmakla birlikte piston tipi ekstrüzyon makinası ilk bu yılda kullanılmıştır.

1914 – Vulkanizasyonun keşfinden sonra, karbon siyahının uzun yıllar renklendirici olarak kullanılmasından sonra ilk defa 1914'te karbon siyahının malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirdiği ve özellikle de yüksek oranda sürtünmeye maruz kalan parçaların aşınma ve yırtılma dirençlerini arttırdığı bulunmuştur.

Günümüzde motorlu kara araçlarının sayısının artması, kauçuğun endüstride kullanımının yaygınlaşması ve gündelik hayatta her alanda karşımıza çıkmasıyla kullandığımız kauçuk ürünlerin hammaddesinin yetiştirilmesi, üretilmesi ve işlenme oranı her geçen gün artış göstermektedir.

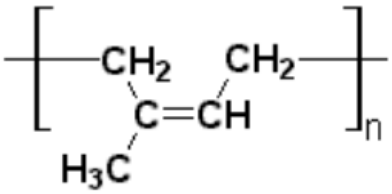
2.3.2. Kauçuk çeşitleri

Kauçuklar, sentetik ve doğal kauçuk olmak üzere iki gruba ayrılır. Hevea ağacının özsuyundan bir kaba toplanarak elde edilen kauçuklara doğal kauçuk (NR), petrol ürünlerinden elde edilenlere ise sentetik kauçuk denilir.

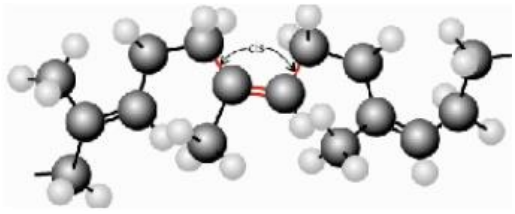
Kullanım alanlarına ve istenilen özelliklerine göre sentetik kauçukların endüstride kullanımı oldukça fazladır, ancak üstün özellikleri nedeniyle NR'lar günümüzde önemini hala korumaktadır.

NR, hevea ağacının gövdesine kesik atılarak elde edilen lateks sıvının bir kapta toplanıp sonrasında işlenmesi ile üretilen kauçuk malzemedir. Doğal kauçuk düzenli bir yapıya sahip olması sebebiyle kullanıldığı ürünlerde fiziksel özelliklerini iyi bir şekilde korur. Özellikle otomotivde titreşim sönümleme ürünlerinde tercih edilmesinin sebebi yük ve gerilim altında maruz kaldığı kuvveti absorbe edebilme özelliğinin iyi olmasıdır.

NR'ın ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından C_5H_8 olarak bulunmuştur. Karbon (C) ve hidrojen (H) atomlarıyla oluşan kauçuk monomerinin yapısı Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Molekül yapısı %99,9 cis 1-4 poliisoprendir (Megep, 2011).



Şekil 2.4. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı



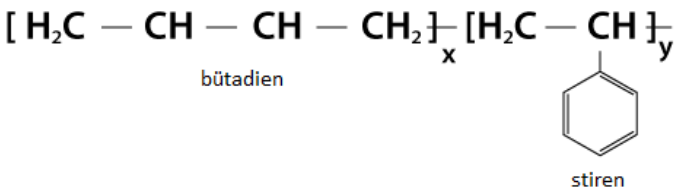
Şekil 2.5. Cis 1-4 poli isopren polimeri (Megep, 2011)

NR'ın yapısındaki çift bağlar yapıya yüksek hareketlilik, düşük dönüşüm dayanımı ve yüksek reaktivite kazandırmaktadır. Ayrıca kauçuk, yapı özelliğinden dolayı polar sıvılara dayanıklı olmakla birlikte hidrokarbonlara yani petrol türevlerine karşı dayanıksızdır (Bilge, 2004).

NR'ın büyük bölümü lastik üretiminde kullanılmaktadır. Mukavemetin yüksek olması istenilen yerlerde bol miktarda NR tercih edilmektedir. NR, konveyör bantları, ayakkabı tabanları, contalar, o-ringler, kablolar ve birçok otomotiv parçasında titreşim sönümleme elemanı olarak kullanılmaktadır.

Stiren-bütadien kauçuk (SBR); stiren ve bütadienin rastgele kopolimeridir ve üretimi en fazla yapılan sentetik kauçuktur. Polimer zinciri genellikle Şekil 2.6'de görüldüğü gibi %25 stiren, %75 bütadien bulundurur. Emülsiyon ve çözelti polimerizasyonu ile üretilir. Düzensiz molekül yapısı kristallenmesine engel olur.

Çözelti polimerizasyonu yönteminde, saf bir çözücüde monomer çözülerek polimerizasyon yürütülmektedir. Polimerizasyon istenilen dönüşüme ulaştığında, katalizör pasifleştirilir, kauçuk çözeltiden çöktürülerek elde edilir. Emülsiyon polimerizasyonu yönteminde, yaklaşık 75 kısım bütadien ve 25 kısım stiren, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile emülsiyon haline getirilerek, 10°C'de, peroksit başlatıcı sistemi ile polimerleştirilir. Molekül ağırlığı ayarlayıcı maddeler de ilave edilerek %60 - 70 dönüşüme kadar polimerizasyonun devam etmesi sağlanır. Reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien uzaklaştılır. Üretilen kauçuk, sulu emülsiyon halindedir ve lateks olarak adlandırılır. Lateks, tuz ve sülfürik asit ile katılaştırılır, kauçuk su ile yıkanıp kurutulur ve balyalanarak pazarlanır (Öztürk, 2008).



Şekil 2.6. Stiren-bütadien kauçuğun kimyasal formülü (Klingender, 2008)

SBR'nin 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.

SBR ve NR'ın vulkanizasyon sistemleri aynıdır. SBR, NR'a göre daha yavaş vulkanize olduğundan, SBR'yi NR ile aynı derecede vulkanize edebilmek için daha fazla hızlandırıcı ve daha az kükürt kullanılmalıdır (Soyubol, 2006).
SBR'nin uygulamalardaki olumlu etkileri;

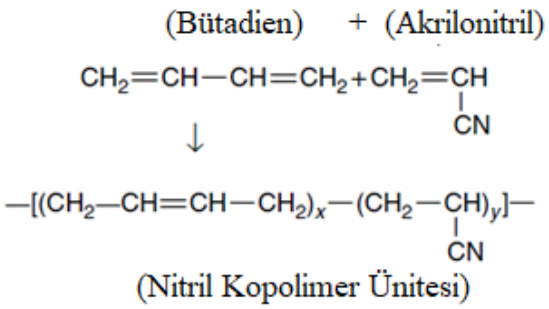
- Düşük sıcaklıkta özellikleri iyidir.
- Aşınma direnci NR'a göre daha iyidir.
- Polar olmadığından elektrik yalıtımı iyidir.
- NR'a kıyasla yaşlanma, sürtünme ve sıcaklık dirençleri daha iyidir.
- Fiyatı ucuz ve kolay ulaşılabilirdir.
- Ozon ve atmosferik dayanımı iyidir

SBR'nin uygulamadaki olumsuz etkileri;

- Takviye edici malzemeler gerektirir.
- Hidrokarbonlara dayanmaz.

Otomotiv sektöründe en yaygın kullanım alanıyla %75 oranında otomotiv lastiği üretiminde SBR kullanılmaktadır. Otomotiv üretim proseslerinde kullanılan makinelerin konveyör kayışında, hortum, ayakkabı tabanı ve spor malzemelerinde kullanılmaktadır (Rodgers ve Waddell, 2013).

Akrinonitril-bütadien kauçuk (NBR); akrilonitril ve bütadien monomerlerinin kopoplimerizasyonu sonucu oluşur (Robert c. Klingender, 2008). Karışım içindeki akrilonitril oranı kauçuğun özelliklerini belirler. NBR karışımında akrilonitril oranı %18 ile %50 arasında değişir. Akrilonitril oranı arttıkça yoğunluk, sertlik, vulkanizasyon hızı, yağa yakıtlara gazlara karşı dayanıklılık, mekanik özellik artar ve karışımın işlenebilirliği kolaylaşır. Akrilonitril, miktarı azaldıkça elastikiyeti azalır. Düşük sıcaklıklarda dayanımı azalır ve üretimi zorlaşır. Çalışma sıcaklığı -40°C / +100°C arasındadır (Erkek, 2018).



Şekil 2.7. Akrilonitril bütadien kauçuğu (Klingender, 2008)

NBR'nin uygulamalardaki olumlu etkileri

- NBR, çözücülere, yağa, suya ve hidrolik sıvılara karşı iyi dayanım gösterir.
- Akrilonitril oranına bağlı olarak, yağa, solvente, grese dayanımı artar (Boşnak, 2010).
- Isıya dayanımı iyidir. 90ºC'de sürekli olarak, 120ºC'de 40 gün boyunca ve 150ºC'de 3 gün boyunca kullanılabilir (Soyubol, 2006).
- Vulkanizasyon sistemine bağlı olarak düşük kalıcı deformasyon oranına, iyi aşınma dayanımına, orta seviyede rezilyans özelliğine sahiptir.

NBR'nin uygulamalardaki olumsuz özellikleri;

- Güneş ışığı ve ozona karşı zayıf dayanım göstermektedir ve havada yaşlanma özellikleri iyi değildir (Schweitzer, 2006).
- Karışım içindeki akrilonitril oranı azaldıkça; malzemenin düşük sıcaklıklardaki dayanımı azalır. Kalıcı deformasyon değerleri kötüleşir. Elastikiyeti azalır. Üretimi zorlaşır. Genel amaçlı en fazla kullanılan, sızdırmazlık elemanları imalatında tercih edilen malzemedir.

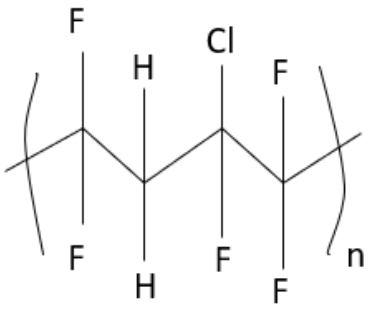
NBR, sanayide birçok alanda yaygın kullanıma sahiptir. Taşıyıcı bant imalatında, fren balatası imalatında, tıbbi cihazlarda ve kablo imalatında sıkça kullanılmaktadır. Yakıtlara karşı göstermiş olduğu dirençten dolayı havacılık ve otomotiv sektöründeki yakıt hortumları, yağ hortumları ve benzin hortumlarında kullanılmaktadır. Makine elemanları ve contalarda, karbüratör diyagramlarında kullanımı bulunmaktadır (Schweitzer, 2006).

Florokarbon kauçuk (FKM); yaygın bir poliolefinlerin türevleridir. Monomerler, etilen ve propilenin florlanmış türevleridir. Farklı olefinlerin kopolimerleri mevcuttur. (White ve De, 2001).

FKM, yapısındaki C-F bağı sayesinde yüksek bağ enerjisine sahiptir. Böylelikle yüksek sıcaklıklara, yağlara ve kimyasallara karşı mükemmel dayanım göstermektedir (Terzioğlu, 2021).

Çoğu floroelastomer, 20 ile 70 (ML 1+10, 121°C) arasında değişen bir Mooney viskozitesine, genellikle 100.000 ile 1.000.000 arasında bir moleküler ağırlık ortalamasına ve 2 ile 5 arasında bir polidispersiteye sahiptir (Klingender, 2008).

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi yapısındaki flor atomu FKM'ye polarlık ve doymuş özellik katar.



Şekil 2.8. Florokarbon kauçuğun yapısı (Kor Dayıoğlu, 2018)

Bu elastomerler tipik olarak yüksek basınçlı, serbest radikal, sulu emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanır. Başlatıcılar organik veya inorganik peroksitlerdir (White ve De, 2001).
FKM'nin olumlu özellikleri;

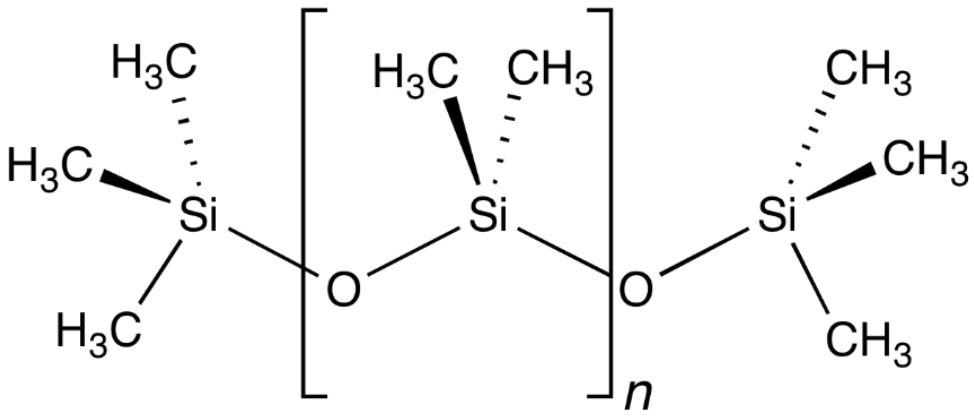
- 205°C'lik sürekli servis sıcaklığı ile mükemmel ısı direncine sahiptir.
- Kimyasal direnç, yakıtlara, çözücülere ve yağlara karşı mükemmel direnç gösteren FKM'nin diğer ana özelliğidir.
- Düşük gaz geçirgenliğine sahiptir.

FKM’nin olumsuz özellikleri;

- İşlenmesi zordur, bu nedenle yüksek maliyetli bir elastomerdir.
- Düşük sıcaklıkta esnekliği azdır.

Havacılık ve uzay sanayide, sızdırmazlık contaları ve yakıt tank koruyucu ekipmanlarında kullanılmaktadır. Otomotiv sanayide, yakıt hortumları ve karbüratör parçalarında kullanılır.

Silikon kauçuk (VMQ); silikon ve oksijen atomlarından oluşan oldukça doymuş bir ana zincire sahiptir. Hazırlanması sırasında kullanılan yardımcı malzemelere göre adlandırmaları değişiklik gösterir. Silikon kauçuk karışımı metil (CH-doymuş hidrokarbon) ile hazırlanmış ise "MQ", metil vinil (doymuş ve doymamış hidrokarbon) ile hazırlanmış ise "VMQ", fenil metil (organik hidrokarbon ve doymuş hidrokarbon) ile hazırlanmış ise "PMQ" harfleri ile ifade edilmektedir. Yüksek ve düşük sıcaklık direnci, ısı direnci, oksidatif ve ozon yaşlanma direnci, kimyasal stabilite, hava koşullarına dayanıklılık ve radyasyon direnci mükemmeldir. Ek olarak, sürekli azalan petrol kaynaklarına bağlı olmaması nedeniyle, VMQ enerji tasarrufu sağlar ve çevre dostudur (Leng ve diğerleri, 2020).



Şekil 2.9. Silikon kauçuğun kimyasal yapısı (Leng ve diğerleri, 2020)

VMQ için halojensiz alev geciktiriciler geliştirilmektedir. Halojensiz alev geciktirici sistemler tek başına kullanıldıklarında mekanik özelliklerde azalma ve verimsizlik gibi dezavantajlara sahiptir. VMQ, oksijen ile yanıcı malzemeler arasında bariyer sağlayabilen, şişen alev geciktiricilerin hem yoğuşma hem de gaz fazında iyi performans gösterdiği bulunmuştur (Qi ve diğerleri, 2019).

VMQ'nun olumlu özellikleri;

- Alev geciktirici özelliği vardır.
- Aşınma direnci iyidir.
- Hava koşullarına dayanıklılık ve ozon direnci güçlüdür.
- Elektrik yalıtım özelliği iyidir.
- Kimyasal stabilite dayamını iyidir.
- Elastikiyet özellikleri iyidir.
- Zehirli değildir.

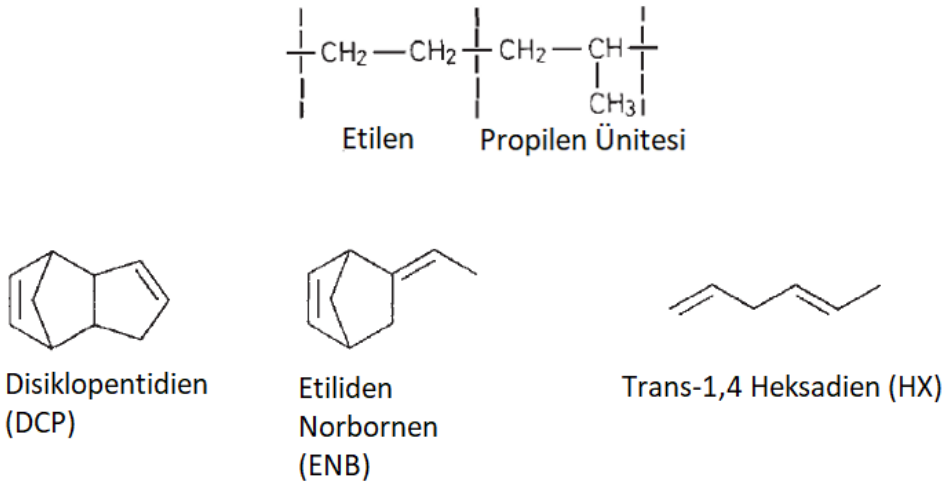
VMQ'nin olumsuz özellikleri;

- Çok iyi olmayan yağ dayanımına sahiptir.
- Nispeten düşük kopma mukavemetine sahiptir.
- Yüksek basınçlarda zayıf dayanım gösterir.

Elektrik yalıtım özelliğinden dolayı birçok kablo ve kablo ucu izolatörlerinde kullanımı yaygındır. Endüstride bebek emzikleri, gaz maskeleri, fırınlar için sızdırmazlık contalarında sıkça kullanılmaktadır. Otomotivde radyatör hortumları ve izolasyon elemanlarında da kullanımı görülmektedir.

Etilen-propilen kauçuk (EPM) ve etilen-propilen-dien monomer kauçuğu (EPDM); için en yaygın olarak kullanılan işlem, polimerin bir hidrokarbon çözücü içinde üretildiği bir çözelti polimerizasyonudur. EPM ve EPDM sürekli proseslerde üretilmektedir. Özel moleküler yapılar elde etmek için çoklu besleme konumlarına sahip özel reaktör tasarımları geliştirilmiştir (White ve De, 2001).

EPM ve EPDM, Natta ve arkadaşlarının ilk çalışmalarına dayanan kauçuklardır. Genel olarak bir EPM, % 60 mol etilen, % 40 mol propilen içerir. Benzer EPDM polimeri ek olarak, etiliden norbornen veya disiklopentadien gibi konjuge olmayan dienden %1,5 mol içerir. Komonomerler moleküler zinciri boyunca istatistiksel olarak dağılmıştır.



Şekil 2.10. EPDM kauçuğunun yapısı (Morton, 1942)

EPM molekülünün doymuş olması sebebiyle, vulkanizasyon için normal tipte kükürt iyileştiriciler kullanılamaz. Bunun yerine peroksit kürleri kullanılır. Bu kürlerin pahalı, kötü kokulu ve standart kauçuk ekipmanla işlenmesi zor olduğundan, EPDM polimerleri geliştirilmiş ve daha yaygın olarak kullanıma geçmiştir. EPDM'ler, doymamışlığa sahip EPM'lerdir. Doymamışlık, etilen ve propilenin, konjuge olmayan bir dien olan üçüncü bir komonomer ile kopolimerize edilmesiyle sağlanır. Dienlerin yapısı, jouble bağlarından sadece biri polimerize olur ve reaksiyona girmemiş çift bağ, kükürt çapraz bağlanması için bir bölge görevi görür. Bu son doymamışlık da öyle tasarlanmıştır ki, polimer omurgasının bir parçası değil, bir yan grup haline gelir. Sonuç olarak, terpolimer, kopolimerin sahip olduğu mükemmel ozon direncini korur (Morton, 1942).

Bir elastomerin moleküler ağırlığı genellikle Mooney viskozitesi (ML) olarak rapor edilir. EPDM'lerde bu değerler, genellikle 125°C gibi yüksek sıcaklıklarda elde edilir. Bunun birincil nedeni, yüksek etilen içeriğinin üretebileceği herhangi bir etkiyi eritmek (kristalleşme) ve böylece polimerin gerçek moleküler ağırlığını maskelemektir.

Mooney viskoziteleri, düşük 20'den yüksek 100'e kadar değişebilir. Daha yüksek moleküler ağırlıkların avantajları, daha yüksek etilen içeriklerinin avantajlarına benzerdir, bu da çekme mukavemetin artmasıdır (Morton, 1942).

EPDM'nin olumlu özellikleri;

- Hava şartları ve ozona mükemmel dayanımı vardır.
- Isı ve oksidasyona karşı iyi dayanıma sahiptir.
- Düşük ısılarda iyi elastik özellik gösterirler.
- Düşük yoğunluklu olduklarından hafif malzeme üretiminde kullanılır.

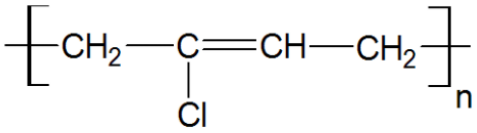
EPDM'nin olumsuz özellikleri;

- Proses sırasında zayıf işleme ve kolay dağılabilme özellikleri vardır.
- Diğer kopolimerlerle karıştırılma ihtimali yoktur.
- Tekstil ürünlerine yapışabilme özelliği vardır.

Otomotiv şasi sistemlerinden fren sistemleri elemanlarında, radyatör ısıtma ve hortumlarda, silecek lastiklerinde, körük ve contalarda kullanılmaktadır. Sanayideki diğer kullanım alanı inşaat sektöründeki kaplama malzemeleri ve kapı, pencere profilleridir. Sıkça kullanılan bulaşık makinesi ve çamaşır makinesi contalarında ve elektrik endüstrisinde koruyucu kaplamalarda kullanılmaktadır (Akyüz, 2020).

Kloropren kauçuk (CR); aynı zamanda klorobütadien kauçuk olarak da bilinen önemli bir dien bazlı elastomerdir. CR, çoğunlukla 2-kloro-1,3-bütadienin serbest radikal emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen trans-1,4-polikloroprendir (Terzioğlu, 2021). Polimerdeki klor, birçok oksitleyici ajana karşı reaktiviteyi azaltır ve böylece kimyasal direnci arttırır. Düşük reaktivitesi nedeniyle ozon çatlamasına, ısıyla yaşlanmaya ve kimyasal saldırılara karşı iyi direnç gösterir. Örneğin, birçok kloroflorokarbona, alifatik hidrokarbona, mineral yağlara, greslere ve ozona karşı iyi bir dirence sahiptir. Asitlere, solventlere ve yakıtlara karşı yalnızca orta veya zayıf dirence sahiptir. Alev direnci mükemmeldir. CR, kendi kendine sönen birkaç kauçuktan biridir. Aynı zamanda mükemmel kauçuk-metal bağları sağlar.

Bununla birlikte, CR zamanla sertleşme eğilimindedir ve hidroklorik asit, aseton, ksilen, asetik asit ve hidrojen peroksit gibi oldukça yaygın kimyasalların varlığında bozunur. Mekanik özellikleri genellikle doğal kauçuğa göre daha düşüktür, ancak üstün kimyasal dirence ve daha düşük gaz geçirgenliğine sahiptir (https://polymerdatabase.com/Elastomers/Chloroprene.html) (erişim tarihi 25.07.2022).



Şekil 2.11. Kloropenin kimyasal yapısı (Terzioğlu, 2021)

CR'nin olumlu özellikleri;

- Metal ve tekstil yüzeylerine iyi yapışma gösterir.
- Su ve kimyasallara karşı iyi dayanım gösterir.
- Fiziksel özelliklerinden tokluk değeri mükemmeldir.
- Yanmaya karşı dirençlidir.
- Hava ve ozana karşı mükemmel dayanıma sahiptir.

CR'nin olumsuz özellikleri

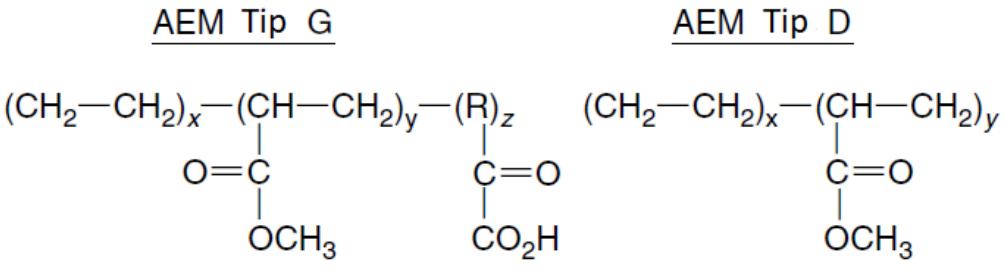
- Gaz geçirgenliği zayıftır.
- Yakıtlara karşı dirençsizdir.
- Kolay alev alma özelliği vardır.
- Klorlanmış hidrokarbonlarda yüksek şişme özelliği gösterir.
- Fiziksel özellikleri zayıftır (Kor Dayıoğlu, 2018).

Otomotiv sektöründe, inşaat ve makine sanayisinde, su bazlı yapıştırıcılarda, eldiven ve balon gibi ürünlerde, titreşim sönümleyici motor parçalarında, kablolar, toz lastikleri, sızdırmazlık ürünleri ve ekstrüzyon yöntemi ve kalıplama ile üretimi yapılan birçok üründe CR kullanılmaktadır.

Etilen akrilik monomer kauçuk (AEM), (Vamac); otomobil endüstrisinin artan sıcaklık ve sıvı direnci gereksinimlerini karşılamak için ticari olarak 1975 yılında piyasaya sürülmüştür. Bu yüksek performanslı elastomer, yüksek ısı ve servis sıvısı direncini iyi düşük sıcaklık özellikleriyle birleştirmek için tasarlanmıştır. Vulkanizatların iyi fiziksel gücü, mükemmel ozon ve hava koşullarına dayanıklılık ve geniş bir sıcaklık aralığında mükemmel sönümleme özellikleri, AEM'nin kimyasal bileşiminin bir sonucudur (Klingender, 2008).

Akrilik elastomerler, etilen ve metil akrilatın kristal olmayan kopolimerleridir. Vamac terpolimerleri, karboksilik asit işlevselliğine sahip az miktarda bir polar kürlenme bölgesi monomeri içerir. Hem etilen hem de metil akrilat monomerleri, AEM polimerlerinin yüksek sıcaklık stabilitesine katkıda bulunur. Polar olmayan etilen monomerinden iyi düşük sıcaklık özellikleri elde edilirken, polar metil akrilat monomer, mineral yağ bazlı sentetik sıvılar dahil olmak üzere yağ ve sıvı direnci sağlar. Etilen-metil akrilat oranları optimize edilmiştir ve farklı Vamac kaliteleri için temel oluşturmaktadır. Tamamen doymuş halojen içermeyen polimer aşındırıcı değildir ve omurga, ozona, oksidasyona, UV radyasyonuna ve hava koşullarına karşı mükemmel direnç sağlar. AEM'nin temel yapısı Şekil 2.12' de gösterilmektedir (Klingender, 2008).

Uzatılmamış AEM elastomerlerinin vulkanizatları, iyi düşük sıcaklık esnekliği ile 608°C'nin altında kırılgan noktalara sahiptir. Dolgu maddelerinin eklenmesi kırılgan noktanın artmasına neden olsa da, düşük sıcaklık performansını iyileştirmek için seçilmiş düşük uçuculukta plastikleştiriciler eklenebilir.



Şekil 2.12. AEM'nin kimyasal yapısı (Robert c. Klingender, 2008)

AEM'nin olumlu özellikleri;

- Yüksek sıcaklık dayanıklılığına sahiptir.
- İyi yağ ve otomotiv sıvı direnci vardır.
- Mükemmel su direnci vardır.
- İyi düşük sıcaklık esnekliğine sahiptir.
- Ozon ve hava koşullarına dayanıklılık gösterir.
- İyi mekanik mukavemete sahiptir.
- İyi esnek yorulma direnci vardır.
- İyi aşınma direnci vardır.
- Yüksek ve tutarlı titreşim sönümleme özelliği iyidir.
- Gazlara karşı düşük geçirgenliğe sahiptir.

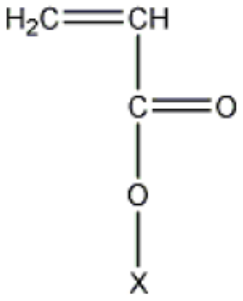
AEM'nin olumsuz özellikleri;

- Fren sıvıları, petrol, keton ve bazı kimyasallara karşı düşük performans sergiler.
- İlave vulkanizasyona (postcure) ihtiyaç duyar.

AEM'nin endüstride yağ keçelerinde kullanımı yaygındır. Motor ve şanzıman sızdırmazlık parçalarında, tel ve kablo imalatında, hortumlarda ve diğer sızdırmazlık özelliği istenilen parçalarda kullanılmaktadır. Kimyasal proses ürünlerinde de kullanımı oldukça yaygındır.

Poliakrilat kauçuk (ACM); ilk olarak 1948 yılında Amerika'da Goodrich tarafından üretilmiştir. Bu kauçuk emülsiyon polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Endüstriyel olarak en çok üretilen ACM'ler, etil-, butil- ve metoksi etil akrilat ve klor veya karboksil grupları içeren monomerlere dayanmaktadır (Bilge, 2004).

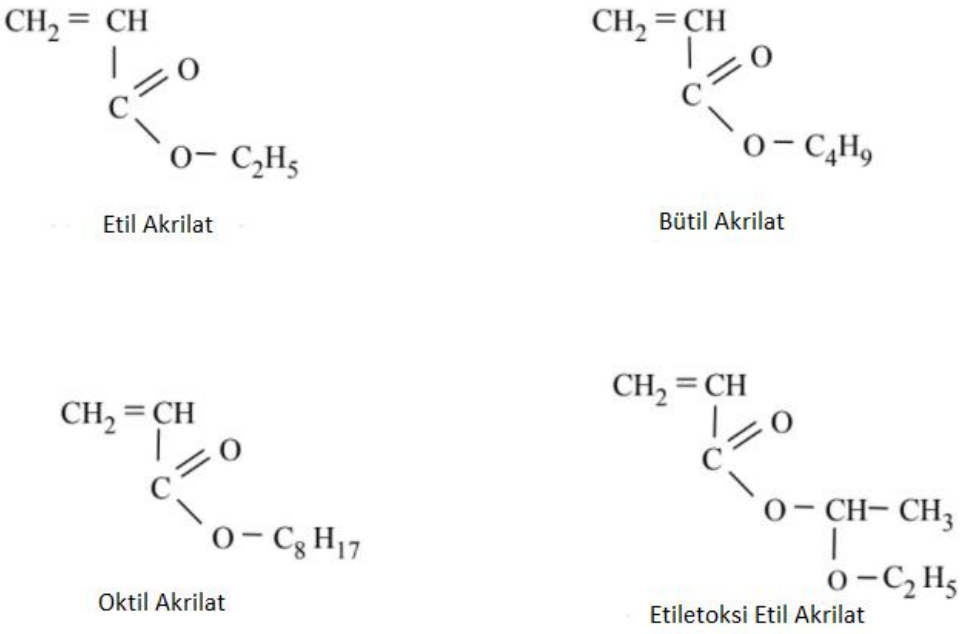
ACM'ler, polar olmayan yağlarda ve ayrıca kükürt maddeleri içeren yağlarda çok iyi şişme direnci ile karakterize edilen doymamış polar kauçuklardır. Polimer omurgasında doymamış bağları olmadığı için ısı, oksijen ve ozon direnci iyidir. Kimyasal açıdan bunlar kopolimerlerdir, nihayetinde farklı tipteki akrilik monomerlerin veya akrilik monomerlerin terpolimerleridir ve kürlemeye uygun fonksiyonel gruplar içeren diğer monomerlerdir (Hensley, 2017).



Şekil 2.13. Poliakrilat kauçuğun yapısı (Kor Dayıoğlu, 2018)

ACM'nin olumlu etkileri

- Ozon ve gün ışığı direnci iyidir.
- Yüksek sıcaklıkta dayanıklı davranış sergiler.
- Çok hızlı etki eden aktivatörlerin eklenmesiyle verimlilikleri artırılır.
- Düşük gaz geçirgenliği vardır.
- İyi elektrik yalıtım özelliği gösterir.
- İyi elastik ve bükülme direnci vardır (Savran, 2001).



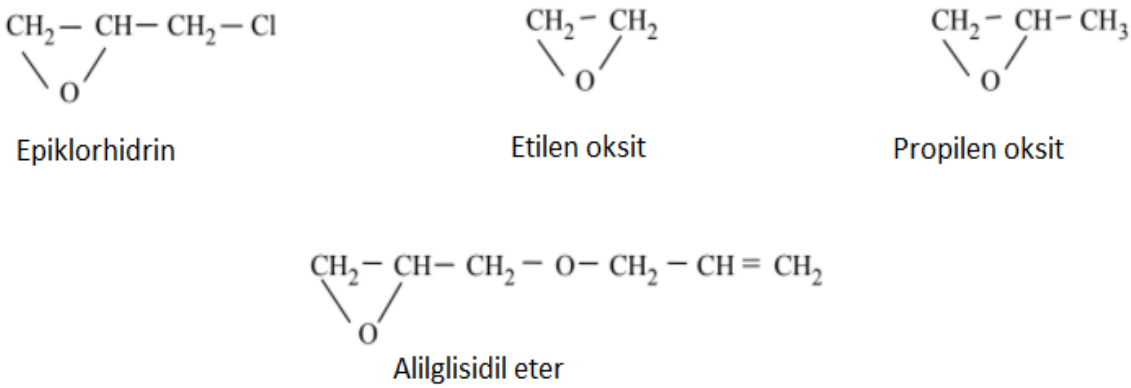
Şekil 2.14. Akrilat türevleri (Hensley, 2017)

ACM’nin olumsuz etkileri;

- Yakıt direnci yetersiz davranış gösterir.
- Düşük sıcaklık dayanımı kötüdür (min -30°C).
- Asidik ve alkali direnci zayıftır.
- Mekanik dayanımı açısından çok kuvvetli bir malzeme değildir.
- Islak ortamlarda kullanımı uygun değildir.

ACM’ler esas olarak otomotiv motorlarında ve diğer mekanik ekipmanlarda uygulanabilen yağlara dayanıklı malzemelerin üretiminde, tekstil ve kağıdın emprenye edilmesi için lateks formunda ve yapıştırıcı maddeler ve kaplama bileşimleri olarak çözeltiler şeklinde kullanılır.

Epiklorhidrin kauçuklar (ECO), içinde eter C–O–C bağlarının ve asılı gruplar şeklinde klorometil gruplarının da bulunduğu doymuş polimer omurgaya sahip özel kauçuklardır. Epiklorhidrin homopolimerinin (CO kauçukları) halka açma polimerizasyonu ve bunun epiklorhidrin polimeri (ECO kauçukları) ile kopolimerizasyonu, Şekil 2.15’da gösterilen epiklorohidrin, etilen oksit ve doymamış bağa sahip monomerler (alilglisidil eter-ETER kauçukları) terpolimerizasyonu yoluyla üretilirler (Hensley, 2017).



Şekil 2.15. Epiklorohidrin kauçuklarının monomerleri (Hensley, 2017)

ECO, nispeten yüksek camsı geçiş sıcaklığı gösteren ve düşük sıcaklıklarda polimer zincirlerinin küçük esnekliğine sahip olduğu polar bir polimerdir. Terpolimerler sadece asılı gruplarda çift bağa sahiptir, bu nedenle CO ve ECO ile benzer yaşlanma direncine

sahiptir. Sarkıt gruptaki doymamış bağlar, çapraz bağlanmaları için kullanılır. Genellikle CO (Epiklorhidrin homopolimeri), ECO (Epiklorhidrin polimeri) ve ETER (Epiklorhidrin terpolimer) kauçukları kullanılır. Kombinasyonları ile optimum özelliklere sahip kauçuk malzeme elde edilebilir (Hensley, 2017).

CO'nun çapraz bağlanması için farklı sertleştirme ajanları ile reaksiyona girebilen çoğunlukla reaktif klorometil grupları kullanılır. Bu nedenle en sık kullanılan, HCl alıcıları (kurşun ve magnezyum oksitleri, ayrıca fosfitler, veya kurşun silikatlar, alkali metal stearatlar), yan ürün olarak çapraz bağlama sırasında oluşturulur.

Poliepiklorhidrin'in (ECO) olumlu özellikleri;

- Yakıtlara karşı yüksek ısı ve şişme direncine sahiptir.
- Çok iyi alev direncine ve düşük geçirgenliğine sahiptir.
- Etilen oksit ECO'lu kopolimeri daha iyi elastik özelliklere sahiptir.

Poliepiklorhidrin'in (ECO) olumsuz özellikleri;

- ECO daha az sayıda klorometil grubu içerdiğinden, şişme ve ısı dayanıklılıkları CO'dan daha düşüktür.

ETER kauçukları, etilen tiyoüre veya kükürt varlığında peroksitlerle de çapraz bağlanabilir. O kauçukların kullanım alanı yağa dayanıklı, yaşlanmaya ve daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı ürünlerdir. Bunlar çoğunlukla otomotiv endüstrisinde kullanılan farklı contalar, hortumlar ve membranlar ve ayrıca kağıt, baskı veya kopyalama silindirleri için kaplama olarak kullanılan malzemeler esas alınarak formüle edilir.

2.3.3 Kauçuk karışımı ve hazırlanması

Kauçuk reçete karışımı temelde kauçuk polimeri, dolgular, proses yağları ve kimyasallardan oluşmaktadır. İstenilen nihai ürünün özellikleri ve proses şartları göz önünde bulundurularak ana kauçuk seçimi yapıldıktan sonra karbon siyahı başta olmak üzere birçok dolgu ve katkı malzemesi tartım sonucu reçeteye ilave edilmektedir.

Kauçuk reçetesinin tamamı 100 birim olacak şekilde düşünülmektedir ve karışım girdileri bu oran göz önünde bulundurularak reçeteye eklenir. Kauçuk polimerini koyduktan sonra ilave edilecek diğer tüm malzemelerin miktarı kauçuk oranına göre belirlenmektedir. Bu orana 'PHR' denir. Bu terimin açılımı 'parts per hundred of rubber' olarak ifade edilmekte ve 'yüz birim kauçuk' anlamına gelmektedir.

Bir kauçuk karışımı (hamuru) genellikle ağırlıkça %45-50 oranında kauçuk polimerini içerir. Bir karışımın tipik içeriği Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Tipik kauçuk reçete formülasyonu

Ham madde	Miktar (phr)
Polimer	100
Dolgular	30-60
Yağlar	5-30
Yaşlanma önleyiciler	1-4
Vulkanizasyon kimyasalları	6-10

Dolgu maddeleri; kauçuk karışımının içine kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımların oluşturulması ve renklendirilmesi amacıyla katılan tanecik büyüklüğündeki anorganik maddelerdir. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddeleri türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve proses işlemlerini iyileştirmede fayda sağlamaktadır.

Dolgu ilavesi kürlenmiş ürünün sertliğini arttırır. Tüm dolgu maddeleri aynı boyutta üretilmemektedir. Bu nedenle dolgu partikülünün birincil boyutuna karşılık gelen çok yüksekten çok düşüğe bir takviye aralığı vardır. Yüksek takviye sağlayan çok ince partikül karbon siyahı için yaklaşık 10 nm'den 300 nm'ye kadar takviye edici tanecik boyutu aralığı vardır. Dolgu partikülünün şekli ve yüzey kimyası da takviyede önemli bir rol oynar. Bazı popüler dolgu maddeleri, takviyeyi azaltmak için karbon siyahı ve silikalar, killer ve ardından beyazlatıcılardır (Ciesielski, 1999).

Karbon siyahı kauçuklarda en yaygın ve en fazla kullanılan dolgu maddesidir. Aktif dolgu maddesi görevi yaparak kauçuğun mekanik özelliklerini ilerletir. Karbon siyahı ayrıca, renklendirme, UV-ışınlarından koruma ve iletkenliği artırmak amacıyla kauçuklar dışında diğer polimerlerde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. En fazla tüketildiği alan ise %85'lik payla araç lastikleridir (Soyel, 2008).

Karbon siyahı birincil parçacıkları soğan benzeri bir parakristal yapıya sahiptir. Bükülmüş ve kırılmış kristalitler, paralel, grafit tabaka düzlemlerinden oluşur. Karbon siyahı yüzey, kauçuk molekülleri ile reaksiyona girebilen fonksiyonel gruplara sahiptir. X-ışını kırınım çalışmaları, karbon siyahlarının yaklaşık 0.35 nm aralıklı paralel grafit katmanlardan oluşan küçük kristalitlerden oluştuğunu göstermektedir. Yapı, grafit ve amorf bir malzeme arasında orta düzeydedir (White ve De, 2001).

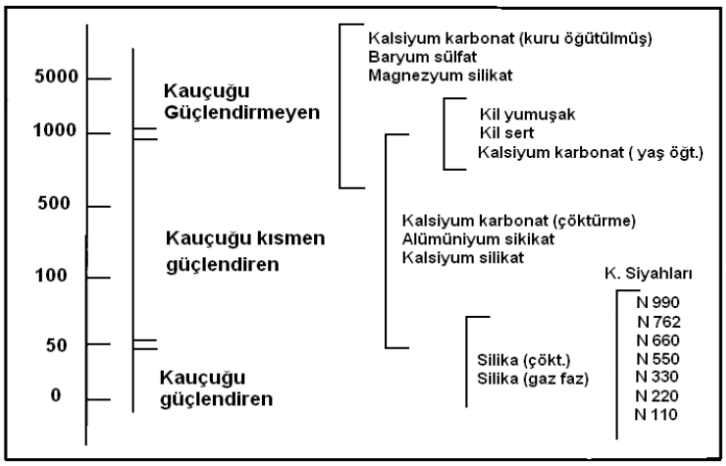
Karbon siyahları biçim ve büyüklüklerine göre ayrıca üç gruba ayrılırlar. Tanecikli yapıdaki karbon siyahlarının boyutları 10-500 mm arasında değişirken, taneciklerin bir araya gelerek oluşturduğu kümeli yapıdaki karbon siyahlarının boyutları 40-600mm arasında değiştir. Ayrıca kümeler küçük yığınlar halinde toplanarak boyutları farklı karbon siyahı topakları verirler. Yüzey alanı büyük olduğu için tanecikli karbon siyahları takviye açısından en uygunudur, ancak kauçuk içerisine homojen karıştırılmaları zordur (Soyel, 2008).

Spesifik gravite tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve kimyasal yapısı kimyası dolgu maddelerinin özelliklerini belirleyen başlıca özellikleridir.

Spesifik gravite: Kauçuk karışımından hazırlanan nihai ürünün ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. Yüksek spesifik graviteye sahip dolgu maddesi içeren bir ürünün, daha düşük spesifik graviteye sahip dolgu maddesine göre, daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektiği için ağırlığı da daha fazla olacaktır (Kor Dayıoğlu, 2018).

Tanecik büyüklüğü: Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünde en önemli parametrelerinden biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre (nm) cinsinden ifade edilmektedir. Bir nanometre, milimetrenin

milyonda biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1–5000nm arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1–100nm 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 siyah renkte olurlar. Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun elastomeri güçlendirmesi üzerine etkisi Şekil 2.16'da verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi tanecik boyutu küçüldükçe, kauçuğu güçlendirme etkisi artmaktadır. Dolgu tanecik boyutu büyüdükçe, kauçuğu güçlendirmeyen salt dolgu malzemesi görevi görmektedir (Akcakale, 2019).



Şekil 2.16. Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun elastomeri güçlendirmesi üzerine etkisi (Akcakale, 2019)

Yüzey alanı: Dolgu maddesinin kauçuğu güçlendiren bir özelliğidir. Yüzey alanı; tanecik büyüklüğünün ve gözenekli yapısının bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metrekare olduğunun ifade eder. 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 (Boşnak, 2010).

Kimyasal yapısı: Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı 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 getirmesi ile oluşmaktadır. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazla ise yapı da o kadar fazla olmaktadır (Akcakale, 2019).

Hızlandırıcılar; vulkanizasyon hızını arttıran, ürün üzerinde olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanır. Kükürt ile kullanıldıklarında çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırarak, kısa ve ekonomik pişme zamanları sağlamaktadırlar. Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk ürünün ısı dayanımında, dinamik özellik ve yapışma özelliklerinde optimum iyileşmeler görülmektedir.

Kauçuğun kükürt ile reaksiyonu yüksek sıcaklıklarda bile yavaştır. Sadece kükürt içeren NR'ın tamamen vulkanize olması için 140°C'de yaklaşık 4 saatlik bir süre gerekir. Bu tür ilk sertleşme hızlandırma, bileşiğe kurşun, kalsiyum ve magnezyum gibi metal oksitlerin eklenmesiyle sağlanmıştır. Ancak gelişme oldukça sınırlıydı ve Oenslager, 1906'da organik hızlandırıcıları keşfedene kadar, vulkanizasyon hızında önemli gelişmelerin mümkün olmadığı görülmüştür. Anilin, bu tür organik hızlandırıcıların ilkiydi, ancak toksisitesi nedeniyle kısa sürede anilin ve karbon disülfidin reaksiyon ürünü ile değiştirilmiştir (White ve De, 2001).

1921'de merkaptobenzotiyazolün (MBT) keşfi ile önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. MBT'nin keşfinin ardından, MBTS (2-2'-Dithiobis(benzotiyazol))'nin daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla kavurma güvenliği sağladığı bulunmuştur. Diğer ilerleme sülfenamid tipi hızlandırıcıların keşfi olmuştur.

Sülfürün bu daha verimli kullanımı, vulkanizat özelliklerinin iyileştirilmesine yol açmıştır. Daha da yüksek çapraz bağlama verimliliği sağlayan triazin bazlı hızlandırıcılar geliştirilmiştir. Hızlandırıcılar malzeme grubuna göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (White ve De, 2001);

- Sülfenamidler
- Tiazoller
- Guanidinler
- Thiuramlar
- Ditokarbamatlar
- Ditiyofosfatlar

Daha önce belirtildiği gibi, hızlandırıcıların kullanılmasının ana nedeni, vulkanizasyon için gereken süreyi ve sıcaklığı kontrol etmeye yardımcı olmak ve böylece vulkanizatın özelliklerini iyileştirmektir. Belirtilen süreler içinde tatmin edici kürler üretmek için yeterli aktiviteye sahip tek hızlandırıcı sistemler birincil hızlandırıcılar olarak adlandırılır.

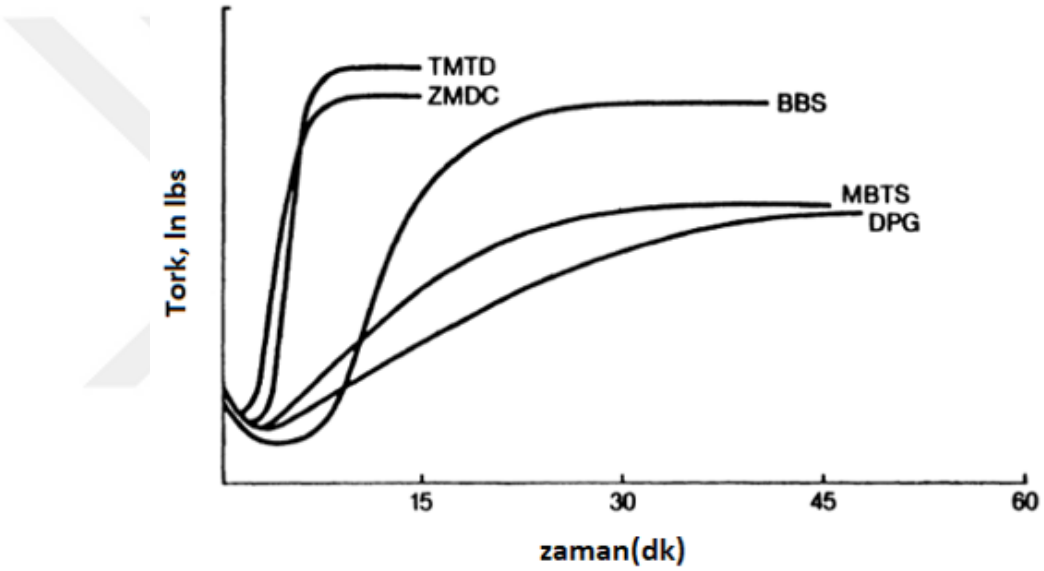
En büyük miktarda kullanılan birincil hızlandırıcı ve birincil hızlandırıcıyı etkinleştirmek için daha küçük miktarlarda kullanılan hızlandırıcılar ikincil hızlandırıcılar olarak tanımlanır. İkincil hızllandırıcılar iki veya daha fazla hızlandırıcının kombinasyonları ve vulkanizatın özelliklerini geliştirmek için kullanılırlar.

Bu tip kombinasyonlar genellikle sinerjik bir etki yaratır, çünkü nihai özellikler her iki hızlandırıcı tarafından ayrı ayrı üretilenlerden biraz daha iyidir. İşlem sıcaklıklarından etkilenmeyen (böylece kavrulmaya karşı bir miktar koruma sağlayan) ancak normal vulkanizasyon sıcaklıklarında tatmin edici sertleşmeler sağlayan gecikmeli hızlandırıcılar etkili hızlandırıcılardır (Morton, 1942).

Hızlandırıcılar asidik veya bazik özelliklerine göre gruplandırılabilse de belirli kauçuklardaki aktiviteleri ile her kauçuk bileşiğinde farklı davrandıkları için Çizelge 2.4'te ve Şekil 2.17'deki gibi genel bir gösterim ile ifade edilebilirler (Morton, 1942).

Çizelge 2.4. NR'da hızlandırıcıların bağıl aktivitesi

	Bağıl Vulkanizasyon	
Tür	**284°F**	**Hızlandırıcı Tipi**
Yavaş	90-120 dakika	Anilin
Orta derecede hızlı	60 dakika	Difenilguanidin Heksametilentetramin
Hızlı	30 dakika	Merkaptobenzotiyazol Benzotiazil disülfid
Ultra hızlı	birkaç dakika	Thiuramlar Ditiyokarbamatlar Ksantatlar

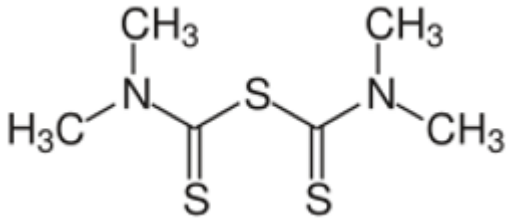


Şekil 2.17. Farklı hızlandırıcıların vulkanizasyon hızına etkileri (Whitby ve Simmons, 1925)

Çalışmada kullanılan hızlandırıcılar hakkında ayrıntılı bilgi aşağıda verilmiştir;

Tetrametiltiuram disülfid (TMTD); iyi termal stabilite, yüksek derecede vulkanizasyon ve nihai ürüne iyi mekanik özellikler kazandıran çinko oksit (ZnO) ile kombinasyonundan dolayı en çok kullanılan hızlandırıcılardan biri olmuştur. Molekül ağırlığı 240,43 g/mol ve molekül formülü $C_6H_{12}N_2S_4$'tür (Gobbi ve diğerleri, 2020).

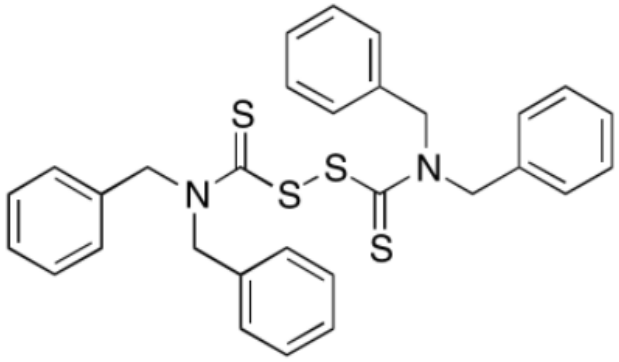
Şekil 2.18'de gösterildiği gibi yapısında kükürt bulunduran ve kükürtle sertleşen elastomerlerin çoğunda tek hızlandırıcı, ikincil hızlandırıcı veya kükürt vericisi olarak kullanılabilir. Kükürtsüz ve EV (Etkili sistem) kürleme sistemlerinde iyi ısıyla yaşlanma ve sıkıştırma sertleşmesi direnci ile mükemmel bir vulkanizasyon oluşturur. Karbon siyahı olmayan vulkanizasyonda iyi renk tutuşu elde edilir ve EPDM için değerli ikincil hızlandırıcı görevi görür.



Şekil 2.18. Tetrametiltiuram disülfid'in kimyasal yapısı (Schubart, 2000)

Çinko oksit, TMTD ve kauçuk diğer olefinlerle reaksiyona girerek yüksek verimde çapraz bağlar oluşturur. TMTD ve çinko oksit kombinasyonu, kükürt birincil vulkanize edici ajan olduğunda, verimli çapraz bağlama elde etmek için gereken karışımlardan çok daha az karmaşık görünmektedir. Alınan TMTD'nin büyük bir kısmı vulkanizasyon reaksiyonunun tamamlanmasından sonra iyi tanımlanmış bir bileşik olarak kabul edilebilir. Bilinen ürünlerin basitliği ve yüksek verimin kombinasyonu, kükürt ile vulkanizasyonda meydana gelen görünüşte karmaşık reaksiyon karışımlarının aksine, TMTD ile vulkanizasyonu hesaba katacak bir stokiyomerik reaksiyon bulunabileceği düşünülmektedir. Çeşitli stokiyometrik mekanizma denemeleri üzerine yapılan çalışmalarda TMTD'nin etkinliğinin etkili hızlandırıcı çinko dimetilditiokarbamat (ZnDMDC) oluşumu ile ilgili olduğu görülmüştür (Bevilacqua, 1959).

Tetrabenziltiuram disülfür (TBzTD) ve TMTD gibi hızlandırıcılar, uluslararası kuruluşlar tarafından kanserojen olarak kabul edilen nitrozaminlerin salınmasından sorumludur.



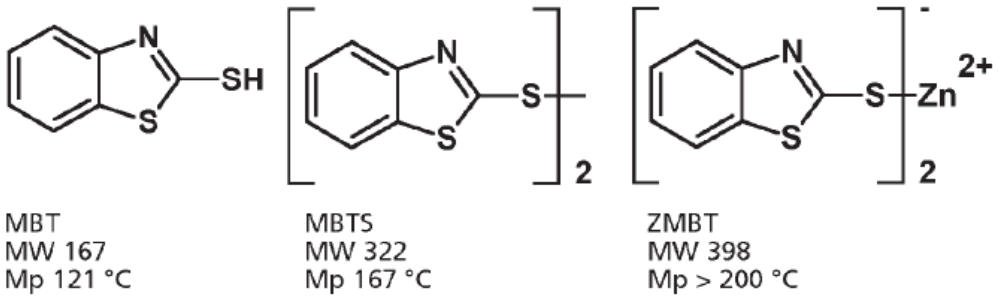
Şekil 2.19. Tetrabenziltiuram disülfürün kimyasal yapısı (Zhai ve diğerleri, 2007)

TBzTD, kauçuk bileşiklerinde tehlikeli nitrozaminlerin oluşumunu azaltmak için güvenli bir hızlandırıcı olarak kullanılmak üzere seçilmiştir. Nitrozaminler genellikle, TMTD gibi amin içeren hızlandırıcılar kullanıldığında karıştırma, sertleştirme ve depolama sırasında kauçuk ürünlerinden üretilir. Bu bağlamda, ikincil amin içermeyen hızlı sertleşen bir hızlandırıcı olan TBzTD, TMTD'nin yerini almak üzere geliştirilmiştir ve nitrozaminsiz sertleşme ile sonuçlanmıştır (Raksaksri, Chuayjuljit, Chaiwutthinan ve Boonmahitthisud, 2017).

Nitrozaminler, kauçuk ürünlerin karıştırılması, vulkanizasyonu ve depolanması sırasında üretilir. Kauçuk ürünlerindeki başlıca nitrozamin kaynağı, amin içeren hızlandırıcılardır. TMTD, geleneksel kükürt kürleme sistemlerinde birincil ve kükürt verici-bağımsız hızlandırıcı olarak çok yaygın olarak kullanılmaktadır. TMTD'deki ikincil amin içeriği nedeniyle kullanımı sırasında nitrozamin üretir. TBzTD yine aynı thiuram grubu hızlandırıcısındandır, ancak ikincil amin içermez, bu da nitrozaminsiz kürle sonuçlanır (Sheth ve Desai, 2013).

Kürleme işlemi sırasında ikincil aminler içeren reaktif ara yapılar oluşturan dört ortak kauçuk hızlandırıcı sınıfı vardır. Bu ara maddeler nitroza edici maddelerle reaksiyona girerse nitrozaminler oluşabilir. Bu dört kauçuk hızlandırıcı sınıfı şunlardır; ditiyokarbamatlar, sülfenamidler, kükürt vericileri ve tiuramlardır.

Merkaptobenzotiyazol (MBT) ve 2,2-dithiobis benzotiyazol (MBTS) tiazoller en yaygın olarak uygulanan hızlandırıcılardır. Grubun en önemli hızlandırıcısı olan MBT, 1930 yılında piyasaya sürülmüş ve daha sonra kauçuk endüstrisi üzerindeki etkisi dikkat çekici olmuştur. Daha sonra disülfidi MBTS ve çinko tuzu çinko-2-merkaptobenzotiyazol (ZMBT) ortaya çıkmıştır. Çinko tuzu kuru bileşimde nadiren kullanılır, ancak doğal kauçuk lateks endüstrisinde, özellikle elastik iplik üretiminde yaygın olarak kullanılır. MBT, MBTS ve ZMBT'nin kimyasal yapıları Şekil 2.20'de gösterilmektedir.

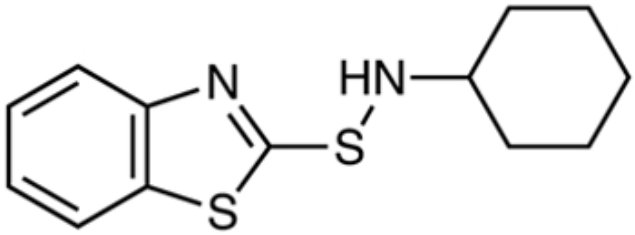


Şekil 2.20. MBT, MBTS ve ZMBT'nin kimyasal yapısı

MBT, hem NR, hem de sentetik elastomerlerde nispeten düşük modüllü vulkanizatlar veren orta-yavaş pişirici hızına sahiptir. Bileşiğin işlenmesi ve depolanması sırasında özellikle NR'da yanma eğilimi vardır. Scorch güvenliği, MBT'nin disülfidi MBTS ile kısmen değiştirilmesiyle arttırılabilir. NR'da MBT, yüksek sıcaklıklarda peptitleştirici bir madde görevi görür. MBT ile birlikte güçlendirici veya tetikleyici olarak adlandırılan ikincil bir hızlandırıcı kullanmak yaygın bir uygulamadır. Örneğin DPG ile modülde önemli bir artışla hızlı bir vulkanizasyon oranı elde edilebilir. MBT, daha kısa kür süreleri sağlamak için tiuram disülfidler veya ditiyokarbamatlar (Tiuram ve ditiyokarbamatlar çok yüksek pişirici hızına sahiptirler) ile güçlendirilebilir.

MBTS, MBT'nin yaptığı gibi nispeten düşük modüllü vulkanizatlar verir. Bununla birlikte, artan proses güvenliği sağlar. MBT'ye benzer şekilde etkinleştirilebilir. ZMBT de düşük modüllü vulkanizatlar verir, ancak esas olarak lateks uygulamalarında kullanılır. Aktivitesi ve scorch eğilimi açısından MBT ve MBTS arasında sınıflandırılabilir (White ve De, 2001).

En yaygın olarak uygulanan sülfenamid hızlandırıcısı, kavrulma güvenliği ve kür oranı arasındaki iyi denge nedeniyle N-Sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (CBS)'dir. Orta hızlı pişirici hızına ve iyi kavrulma güvenliğine sahiptir. Daha fazla kavurma güvenliği gerekiyorsa, tercih edilen TBBS (N-tert-butil-2-benzotiyazol sülfenamid) veya MBS (benzotiyazol) olmalıdır. Sülfenamidler TMTD gibi ikincil bir hızlandırıcının eklenmesiyle etkinleştirilebilirler. CBS'nin molekül formülü $C_{13}H_{16}N_2S_2$'dir. Moleküler ağırlığı ise 264,4 g/mol'dür.



Şekil 2.21. N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamidin kimyasal yapısı (Whitby ve Simmons, 1925)

CBS, NR ve sentetik kauçuk için uygun bir gecikmeli etkili hızlandırıcıdır. Yüksek modüllü ve yüksek çekme mukavemetli vulkanizatlar üretir. CBS hızlandırıcısı NR, SBR, NBR ve EPDM için uygun orta ile hızlı birincil hızlandırıcıdır. CBS işlem sıcaklıklarında kullanıldığında en etkili, en güvenli hızlandırıcıdır ve yanmaya neden olmaz. Vulkanize edildikten sonra CBS mükemmel fiziksel özellikler gösterir. Benzen, kloroform, karbon disülfid içinde çözünür. Suda çözünmez. CBS, konvansiyonel sistemler (CV) için 0,5-1,0 phr, yarı etkili sistemler (Semi-EV) için 1,5-2,0 ve düşük kürle etkili sistemleri (EV) için 3,0-5,0 phr oranlarında kullanılmaktadır.

CBS'nin yanı sıra, diğer benzotiyazol sülfenamidler, kürleme maddeleri olarak kullanılır. Vulkanizasyon sırasında, benzotiyazol sülfenamidlerin kararsız kükürt-azot bağı ayrılır ve karmaşık bir reaksiyon dizisinde kauçuk molekülleri, bir MBT radikalinin bir ara oluşumu ile vulkanize edilir. İşlemden kaynaklanan ürünler, bazik aminler, MBT ve ikincil reaksiyon ürünleridir. Bozulma ürünleri, kısmen kauçuk matrisine dahil edilen ve kısmen vulkanizasyon dumanlarında salınan deneysel verilere göredir (European Commission, 2008).

Vulkanizasyon ajanlarının görevi; polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmayı sağlayarak, ağsı zincir yapısı oluşturmaktır. Vulkanizasyon ajanları çoğunlukla kükürt veya peroksit ve bazen diğer özel vulkanizasyon ajanları veya yüksek enerjili radyasyona dayanır. Kükürt vulkanizasyonu sadece omurgasında doymamışlık bulunan kauçuklara veya doymamış yan gruplu kauçuklara uygulanabilir. Kükürt vulkanizasyonu durumunda oluşan çapraz bağların türü, büyük ölçüde vulkanizasyon sistemine, yani kauçuğa eklenen vulkanizasyon kimyasallarına bağlıdır. Çapraz bağlar baskın olarak mono, di veya polisülfidler olabilir. Kauçuk zincirleri ayrıca sülfid grupları ve hızlandırıcı tarafından sonlandırılan asılı gruplar tarafından modifiye edilir. Bu çapraz bağların (polisülfidik) uzunluk dağılımı, belirli bir vulkanizatın termal stabilitesini ve fiziksel özelliklerini etkilediğinden önemlidir (Heideman ve diğerleri, 2004).

Yumuşatıcılar, işlem kolaylaştırıcı ve *plastikleştirici* olarak adlandırılan kısa zincirli makromoleküllerdir. Kauçuk ile kimyasal bağ yapmaz, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Bu sayede mekanik aşınmalar da azalmış olur. Karıştırma sırasında karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Dolgu maddelerinin ve kimyasalların karışım içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak homojen karışım elde edilmesini sağlar. Yüksek oranda dolgu maddeleriyle kullanıldığında karışımın maliyetini düşürür.

Plastikleştiriciler, polimerlerle kalıcı olarak karışabilme yeteneğine ve düşük uçuculuğa sahip kararlı kimyasal bileşiklerdir. Bunlar en iyi şekilde çapraz bağlama veya vulkanizasyon maddelerinin tamamlayıcı malzemeleri olarak kabul edilir. Yumuşatıcılar malzemenin sertlik, çekme mukavemeti, yumuşama noktası, esneklik, soğuk akış vb. özellikleri üzerinde oldukça etkilidir (Jones, 1947).

Metal oksitler, özellikle ZnO olmak üzere vulkanizasyon *aktivatörleri* yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktivatörler, vulkanizasyon sürecini ve vulkanizatların kalitesini önemli ölçüde iyileştirir. Hızlandırıcılar ile karmaşık yapı meydana getirip, vulkanizasyon hızını arttırmak ve istenilen üründe iyi fiziksel özelliklerin sağlanmasında yardımcı olurlar. Çapraz bağ yoğunluğuna etkisi incelendiğinde, gevşemeden sonra ZnO

içermeyen vulkanizatların maksimum şişmesinin azaldığını ve ZnO'lu vulkanizatların maksimum şişmesinin arttığını belirtmek de önemlidir (Dogadkin ve Beniska, 1958).

ZnO, kükürt vulkanizasyonu için en iyi aktivatör olarak bilinmektedir. ZnO, birçok vulkanizasyon sisteminde çinko türevi hızlandırıcıların öncüsüdür. Çoğu hızlandırıcı ile reaksiyona girerek oldukça aktif çinko tuzunu oluşturur. Çinko iyonunun farklı hızlandırıcılarla karmaşık oluşumu, verimli kürleme elde etmek için kritik öneme sahiptir. Stearik asit ile önceki bir reaksiyon, hidrokarbonda çözünür çinko stearatı oluşturur ve çapraz bağlanma başlangıcından önce suyu serbest bırakır. Artan çinko stearat konsantrasyonu ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığını gözlemlenmiştir. NR ve IR'ın çapraz bağlanmasının etkinliği, ZnO mevcut olduğunda büyük ölçüde artar. Çapraz bağlantı kısalması katalize edilir ve bu da geri dönüşün azalmasına neden olur. ZnO, kürlenme süresinde ve kavurma güvenliğinde küçük bir artışa yol açıyor gibi görünmektedir. Kükürt vulkanizasyonu için bir aktivatör rolüne ek olarak, bir bileşiğe ZnO eklenmesinin ısı oluşumunu azalttığına ve lastik aşınma direncini geliştirdiğine dair kanıtlar da vardır. ZnO, iç sıcaklıkta büyük bir artış olmadan sürtünme enerjisini kabul eden bir "soğutucu" görevi görür. ZnO'nun vulkanizatların ısı direncini ve dinamik yüklemenin etkisine karşı direncini geliştirdiği de bulunmuştur.

ZnO'nun yüksek termal iletkenliği, aksi takdirde kauçuğun özelliklerini etkileyebilecek yerel ısı konsantrasyonlarının dağıtılmasına yardımcı olur. ZnO'nun termal özellikleri, yükleme ve döngüsel gerilimlerin aksi takdirde ısı üreteceği ve kauçuğu bozacağı lastik titreşimli montajlar gibi uygulamalarda özellikle faydalıdır. ZnO, ayrıca lastiklerin çelik korduna kauçuğu yapıştırmak ve teknik mallarda metal ve kauçuk arasında yapıştırmak için de gereklidir (Heideman ve diğerleri, 2004).

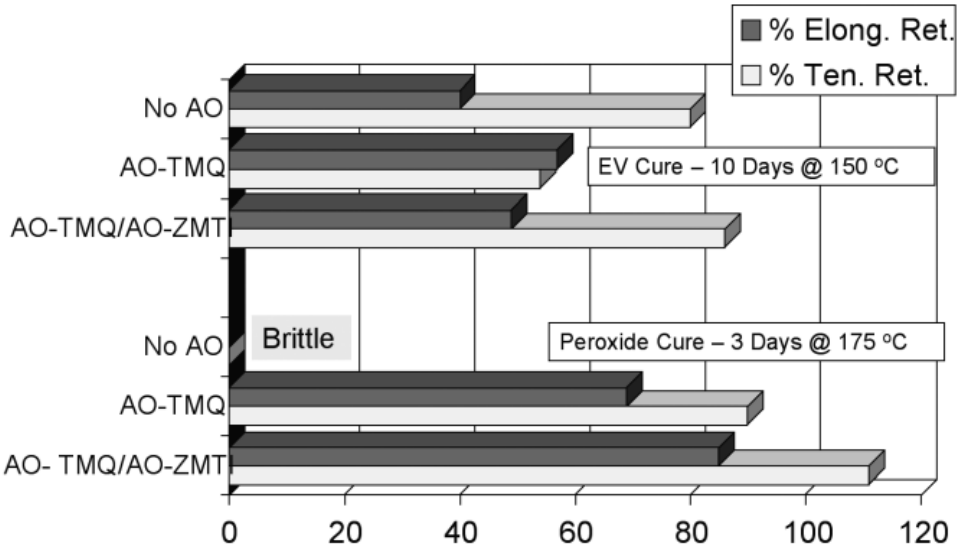
Proses kolaylaştırıcılar, kauçuk karışımlarının üretim aşamasında işlenebilirliğini sağlayan maddelerdir. Farklı amaçlarla kullanılabilirler. Kauçuk hamur karışımlarında kullanılan toz halindeki dolgu maddelerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak, karışımların akış özelliklerini geliştirerek mastikasyon işlemini kolaylaştırmak gibi etkiler sağlarlar (Gürer, 2021). Proses yardımcı maddeleri; dağıtıcılar (dispergatörler), akışkanlık arttırıcı maddeler, mastikasyon yardımcı maddeler (peptizerler), yapışkanlık

arttırıcılar, homojene edici maddeler, kauçuk bağlı kimyasallar, kalıp ayırıcılar, özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar olarak sınıflandırılabilir (Cengiz, 2019).

Yaşlanma önleyiciler, elastomerlerin ışık ve oksijen ile etkileşimi sırasında meydana gelebilecek kimyasal ve fiziksel değişimlerin oluşmasına engel olan proses kolaylaştırıcılardır. Kauçuklar yaşlandıklarında kırılgan hale gelirler. Antioksidantlar ışık ve oksijene bağlı yaşlanmayı geciktirirken, antiozonatlar çatlakların oluşmasını ve büyümesini engelleyerek ozonun kauçuk üzerine saldırmasını engeller (Kor Dayıoğlu, 2018).

Antioksidanlar, işlevleri gereği, peroksitler tarafından üretilen radikaller için doğrudan polimerle rekabet eden güçlü serbest radikal süpürücülerdir. Antioksidan seçimi, antioksidan etkinliği ile peroksit çapraz bağlanmasına müdahale arasındaki denge göz önünde bulundurularak yapılmalıdır. Peroksit kürleri için bir antioksidanın kullanılması neredeyse kaçınılmazdır.

Kükürt ile kürlenmiş EPDM'nin özütlenmiş sakız vulkanizatları peroksit kürlerinden daha iyi yaşlanır ve çapraz bağlardaki veya kauçuğa bağlı hızlandırıcıdaki kükürtün oksidasyonu etkili bir şekilde önlediğine dair kanıtları vardır. Peroksitle kürlenmiş bir elastomer ile uygun bir antioksidanın kullanılması, Şekil 2.22'de gösterildiği gibi ısıyla yaşlanma direncini önemli ölçüde iyileştirecektir. Kükürt kürleme sistemi ile, gelişme o kadar belirgin değildir.



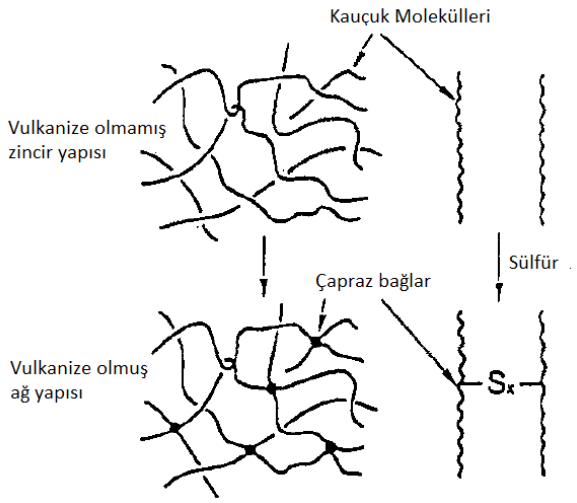
Şekil 2.22. Antioksidan etkisi, peroksit ve kükürt ile kürlenmiş EPDM (Ferradino, 2003)

Yüksek sıcaklıktaki oksidatif bir ortamda, uygun şekilde seçilen antioksidanlar, fiziksel özelliklerin korunmasına yardımcı olurken, korumasız bileşik hızla kırılgan hale gelir. Yanlış antioksidan ile genel amaçlı fenol veya amin antioksidanlarla yetersiz kürlenme ve zincir kesilmesi (erime) durumu meydana gelebilir (Ferradino, 2003).

2.4. Vulkanizasyon İşlemi ve Çapraz Bağlanma Mekanizması

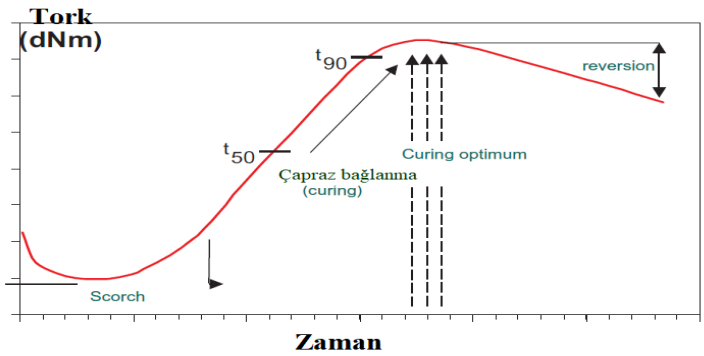
Vulkanizasyon; kırılma kuvveti, gerilme ve yırtılma mukavemeti gibi mekanik özelliklerin artırıldığı üç boyutlu ağa sahip doymamış kauçuk molekülleri arasında moleküller arası bağ oluşumuna yol açan bir çapraz bağlama reaksiyonudur (Mok ve Eng, 2018).

Kauçuklar, mekanik olarak uygulanan büyük bir deformasyondan sonra orijinal şekillerine zorla geri çekilen malzemelerdir. Vulkanizasyon esnekliği arttırırken plastisiteyi azaltır. Şekil 2.23' de gösterildiği gibi vulkanizasyon, polimer zincirleri arasına çapraz bağlar ekleyerek ağ bağlantılarını kimyasal olarak üretme işlemidir. Kükürt vulkanize edici bir ajan olduğunda, bir çapraz bağ bir veya daha fazla kükürt atomundan oluşabilir (Coran, 1995).



Şekil 2.23. Kauçuklarda çapraz bağ oluşumu (Coran, 1995)

Çapraz bağlanma, iki polimer zincirini bir araya getirmek için kovalent bağlar veya nispeten kısa kimyasal bağlar ile birleştirme prosesidir. Polimer zincirleri çapraz bağlandığında malzeme daha sert hale gelir. Polimer kimyasında, sentetik bir polimerin "çapraz bağlı" olduğu söylendiğinde, bu genellikle polimerin tüm kütlesinin çapraz bağlama yöntemine maruz kaldığı anlamına gelir. Çapraz bağlar, ısı, basınç, pH değişikliği veya ışınlama ile başlayan kimyasal reaksiyonlarla oluşturulabilir. Çapraz bağlar, ısıyla sertleşen plastik malzemelerin karakteristik özelliğidir. Çoğu durumda, çapraz bağlanma geri döndürülemez ve ortaya çıkan ısıyla sertleşen malzeme, ısıtıldığında erimeden bozulur veya yanar.



Şekil 2.24. Vulkanizasyon eğrisinin şeması (Akrochem Corporation, 2021)

Şekil 2.24'te görüldüğü gibi sertleşme hızı, belirli bir çapraz bağlama sıcaklığında veya ısı geçmişinde bir kauçuk bileşiğinin modülünde (çapraz bağ yoğunluğu) artış hızıdır. Kürlenme süresi, belirli kür sıcaklığında veya ısı geçmişinde belirli kür durumlarına ulaşmak için gereken süreyi ifade eder. Sertleşme süresine bir örnek, belirli bir bileşiğin, genellikle sırasıyla t_{50} ve t_{90} olarak adlandırılan belirli bir sıcaklıkta nihai kürlenme durumunun %50'sine veya %90'ına ulaşması için gereken süredir (Akrochem Corporation, 2021).

Kükürt çapraz bağlamanın verimliliğinde, sülfür bağlantıları kullanılarak esneme, yırtılma ve dinamik özellikler gibi mükemmel elastik özelliklere sahip kauçuk ürünleri üretmenin en kolay yolu olduğu kanıtlanmıştır. Tipik bir kauçuk formülünde, sertleşme hızını ve verimini artırmak için daha az miktarda hızlandırıcı ile birlikte daha yüksek bir kükürt miktarı (1,5-3,0 phr) kullanılmaktadır.

Bir kauçuk vulkanizatın çapraz bağ tipi ve çapraz bağ yoğunluğunun derecesi, vulkanizatın modül, sertlik, esneklik, kopma uzaması, ısı oluşumu ve benzeri gibi fiziksel özelliklerini belirler. Çapraz bağ yoğunluğunu arttırarak modül, sertlik, esneklik ve aşınma direnci artarken kopma uzaması, ısı oluşumu ve gerilme gevşemesi azalır. Di- ve polisülfidlerin içeriği ile orantılı olarak gerilme gevşemesi, gerilme mukavemeti ve esneklik artar, yorulma ve termal yaşlanma direnci azalır (Choi, 2000).

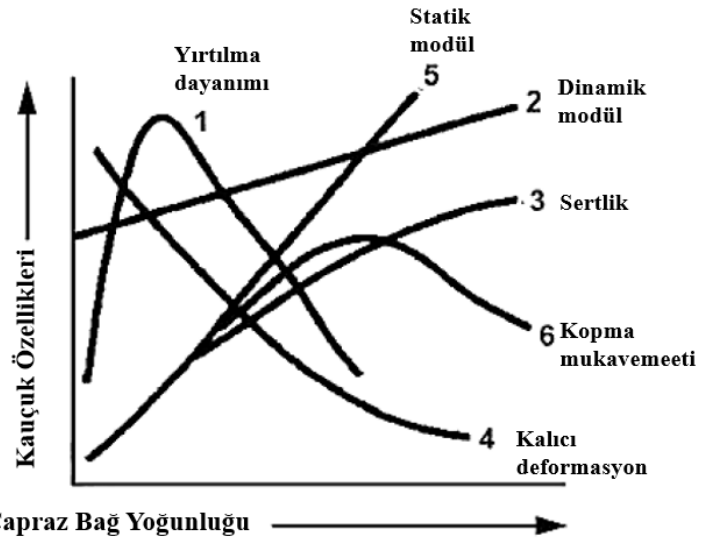
Polimer ve kauçukların viskoelastik özellikleri, çapraz bağ tipine ve çapraz bağlanma derecesine önemli ölçüde bağlıdır. Çapraz bağlanma, zincirin moleküler hareketlerine kısıtlamalar getirerek polimerin camsı geçiş sıcaklığını yükseltir. Normal vulkanize kauçuklarda bulunanlar gibi düşük dereceli çapraz bağlanma, dolaşmalara benzer bir şekilde etki eder ve camsı geçiş sıcaklığını çapraz bağlanmamış polimerinkinin sadece biraz üstüne çıkarır. Bununla birlikte, epoksi reçineler gibi termosetlerde, çapraz bağlanma ile camsı geçiş sıcaklığı belirgin bir şekilde artar. Kauçuğumsu bölgede camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda depolama modülü de çapraz bağ yoğunluğundan etkilenir ve onunla birlikte artar. Kauçuğumsu bölgedeki modül, kauçuk elastikiyet teorilerine göre kauçuk malzemelerin çapraz bağ yoğunluğunu belirlemek için kullanılmıştır.

NR, reaksiyonları farklı şekillerde çapraz bağlanarak benzersiz özelliklerini sergiler. NR'ın kükürt çapraz bağlanması, çeşitli çapraz bağlantı türleri ve çapraz bağlantılar üretir. Polisülfidik bağların, nispeten yüksek kükürt seviyelerinde geleneksel bir kükürt vulkanizat ile baskın olduğu, oysa esas olarak monosülfidik ve disülfidik çapraz bağların, daha yüksek hızlandırıcı-kükürt oranına sahip verimli bir vulkanizasyon sistemi ile oluştuğu iyi bilinmektedir. Sülfür ayrıca, asılı gruplar biçiminde ya da viskoelastik özellikler üzerinde büyük bir etkiye sahip olan döngüsel sülfür bağları olarak ana zincir modifikasyonlarını da beraberinde getirir (Hagen, Salmén ve Stenberg, 1996).

2.4.1. Çapraz bağ yoğunluğunun mekanik özellikler üzerindeki etkisi

Çapraz bağ yoğunluğunun değişimi, NR vulkanizatların mekanik özellikleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Hem kükürt miktarının hem de hızlandırıcı tipinin ve miktarının değişmesi çapraz bağ yoğunluğunun değişmesine neden olabilir. Kauçuk formülasyonunu tasarlarken, kürlenmiş bir kauçuğun belirli bir gerilimindeki sertlik, çekme mukavemeti ve modülü gibi mekanik özellikler her zaman ilk olarak göz önünde bulundurulur. Bu özellikler, çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağların türü gibi ağ yapısına büyük ölçüde bağlıdır (Zhao, Bi ve Zhao, 2011).

Çapraz bağların yapısı ve ana zincir modifikasyonlarının kapsamı ve tipi, bir vulkanizatın fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Yüksek seviyelerde polisülfidik çapraz bağlar, özellikle doldurulmamış vulkanizatlarda yüksek gerilme ve yırtılma mukavemeti sağlar. Ortam sıcaklığında yüksek esneklik ve yüksek elastik geri kazanım ile birlikte yorulmaya karşı yüksek direnç de elde edilir (White ve De, 2001).



Şekil 2.25. Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel özelliklerine etkisi (Kor Dayıoğlu, 2018)

Şekil 2.25'de görüldüğü gibi çapraz bağ yoğunluğu ile fiziksel özellikler arasında bir bağlantı bulunmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu artarken sertlik, dinamik modül ve statik modül doğru orantılı olarak artmaktadır. Kalıcı deformasyon ile çapraz bağ yoğunluğu arasında ters orantı vardır. Çapraz bağ yoğunluğu arttığında kalıcı deformasyon azalış göstermektedir (Harper, 2000).

2.4.2.Vulkanizasyon türleri

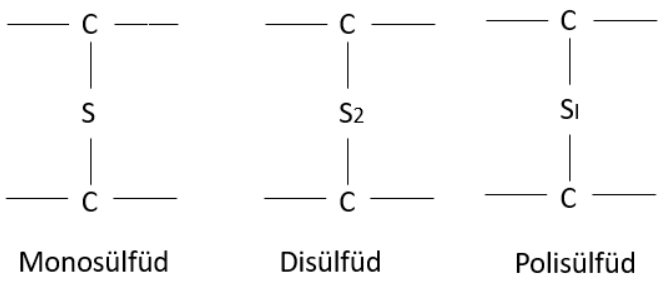
Kükürtün NR ile reaksiyonunun genel olarak kabul edilen mekanizmasına göre ilk adım, kükürt, hızlandırıcılar ve aktivatörlerden aktif bir kükürtleştirici ajanın oluşturulmasıdır. Kauçuktan bir hidrojen atomu çıkarıldıktan sonra, başlangıçta polisülfidik çapraz bağlar oluşturan polisülfidik kauçuğa bağlı bir ara madde oluşur. Çapraz bağ ve hızlandırıcı içerisindeki polisülfit, kükürtün hızlandırıcıya oranına, kürleme sıcaklığına ve süresine bağlı olarak bir oranda kısalır. Yüksek oranda hızlandırıcı-kükürt kullanan ve baskın olarak monosülfidik çapraz bağlar veren vulkanizasyon sistemlerine etkili vulkanizasyon (EV) sistemleri denir. Düşük oranda hızlandırıcı-kükürt kullanılan sistemler konvansiyonel vulkanizasyon sistemleri (CV) olarak bilinir. İki sistem arasındaki özelliklere sahip vulkanizasyon sistemleri, yarı etkili (semi-EV) sistem olarak bilinmektedir (White ve De, 2001).

Sülfür bağlantılarının, özellikle esneme ve yırtılma gibi mükemmel elastik özelliklere sahip kauçuk ürünleri üretmenin en kolay yolu olduğu kanıtlanmıştır. Tipik bir kauçuk formülünde, sertleşme hızını ve verimini artırmak için daha az miktarda hızlandırıcı ile birlikte daha yüksek bir kükürt miktarı (1.5-3.0 phr) kullanır.

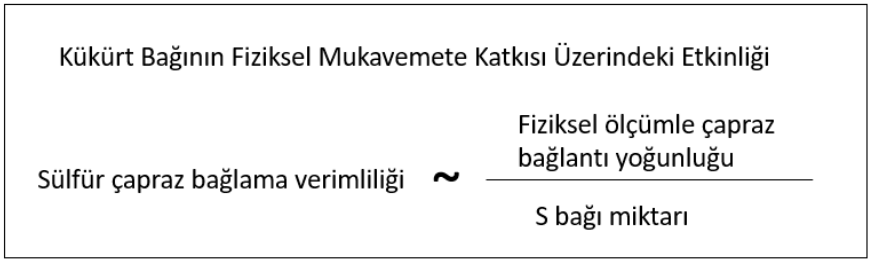
CV sisteminde daha yüksek oranlı kükürt kürü, çoğunlukla 3-8 kükürt atomu içeren çapraz bağlar üretir. Bu, vulkanize üründe zayıf halka olarak S-S bağını bırakır. S-S bağı, ısı ve stres karşısında kırılmaya yatkındır. Kükürt bağlarının ısı direncini arttırmanın birincil yöntemi, tek ve çift S "x-bağlarının" sayısını azaltmaktır. Şekil 2.26. ve Şekil 2.27'de gösterildiği gibi kükürt seviyelerini aşamalı olarak azaltarak ve serbest sülfürü, X bağlantısının bir parçası olabilen kükürt bağışlayan hızlandırıcılarla değiştirerek gerçekleştirilir (Akrochem Corporation, 2021).

Çizelge 2.5. Kükürt köprüsü bağlanma enerjisinin türü (Akrochem Corporation, 2021)

Kükürt köprüsü bağlanma enerjisinin türü (kJ/mol)		
Polisülfidik	- C - S_x - C - $(x \geq 3)$	< 270
Disülfidik	- C - S_2 - C -	270
Monosülfidik	- C - S - C -	285
Karbon-Karbon	- C - C -	350



Şekil 2.26. Moleküller arası çapraz bağ yoğunluğu



Şekil 2.27. Çapraz bağlamanın verimliliği

Karbon-karbon bağı, EV sistemi tarafından oluşturulan kükürt-karbon bağından daha yüksek bir bağ enerjisine ve CV kükürt kür sistemi tarafından oluşturulan kükürt-kükürt bağından çok daha güçlü bir bağ kuvvetine sahiptir. Daha yüksek bağ gücü, bağı kırmak için daha fazla ısı gerektiği anlamına gelmektedir. Bu, vulkanizatlar için daha iyi ısı direncine ve daha düşük sıkıştırma seti özelliklerine yol açar (Akrochem Corporation, 2021).

Çapraz bağlanma derecesinin; kopma uzaması ve mukavemeti, dinamik sönümleme ve geri tepme direnci, yırtılma mukavemeti, sıvılara veya şişmeye karşı direnç gibi farklı özellikler üzerinde belirgin bir etkisi bulunmaktadır.

Daha kısa çapraz bağlar ile mükemmel ısıl yaşlandırma ve sıkıştırma ile sertleşme özellikleri elde edilirken, polisülfidik çapraz bağlar ile çekme mukavemeti, geri tepme esnekliği ve esneme yorulma özellikleri elde edilir.

Genel olarak, yüksek hızlandırıcı/kükürt oranı ve daha uzun kürlenme süresi, polisülfid çapraz bağları pahasına monosülfür çapraz bağ oluşumunu artırır. Bu tür vulkanizatlar, S-S bağlarına kıyasla C-S bağlarının daha iyi stabilitesine bağlı olarak polisülfid baskın ağ çalışmasına kıyasla daha iyi ısı stabilitesi ve daha uzun geri dönüş süresi sergiler.

Diğer taraftan daha yüksek oranlarda polisülfid çapraz bağları içeren vulkanizatlar, S-S bağlarının tersinir bir şekilde kırılma yeteneğinden dolayı daha yüksek gerilme mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve esneme-yorulma direnci sunar ve burada yerel olarak arızayı başlatabilecek yüksek gerilimleri serbest bırakır. CV, Semi-EV ve EV

sistemlerinde, sistemin kükürt/kükürt verici ve polimer zincirleri kükürt çapraz bağlarıyla (istenen tiplerde, oranlarda ve istenen toplam çapraz bağ yoğunluğunda) birleştirme yeteneğine dayanmaktadır. Çizelge 2.6'da gösterildiği gibi kükürt, hızlandırıcı dozajları ve hızlandırıcı/kükürt oranları bu sınıflandırmanın ayırt edici faktörleridir (Whitby ve Simmons, 1925).

Çizelge 2.6. Vulkanizasyon türlerinde kullanılan hızlandırıcı ve kükürt oranları

Vulkanizasyon Sistemi	CV Sistem	EV Sistem	Semi-EV Sistem
Kükürt, phr	2,0-3,5	0,4-0,8	1,0-1,7
Hızlandırıcı, phr	0,4-1,2	2,0-5,0	1,2-2,4
Hızlandırıcı/Kükür, phr	0,1-0,6	2,5-12,0	0,7-2,5

EV sistemleri, son derece yüksek bir ısı ve dönüş direncinin gerekli olduğu vulkanizatlarda düşük seviyede kükürt ve buna bağlı olarak yüksek seviyede hızlandırıcı veya kükürtsüz kürlemenin kullanıldığı sistemlerdir.

Bu terim, çok düşük dozlarda kükürt (0,4-0,5 phr'nin altında) ve daha yüksek dozlarda hızlandırıcılar (2,5 ila 5,0 phr) kullanıldığında NR, poliizopren ve bütadien bazlı sentetik kauçuk bileşikleri için kullanılır. EV Sistemleri, elementel kükürt yerine bir kükürt donörü veya düşük konsantrasyonlu elemental kükürt (0,5 phr'den az) ile yüksek konsantrasyonlu hızlandırıcıların bir kombinasyonunu içerebilir. Bir-iki kükürt atomu verebilen kükürt vericiler kullanılır. EV sistemi, çapraz bağlama için kükürtten verimli bir şekilde yararlanır ve çok daha az zincir modifikasyonu ile termal olarak kararlı monosülfidik ve disülfidik çapraz bağlar içeren bir ağ üretir.

Kısa kükürt çapraz bağları, zayıf çekme ve yırtılma mukavemeti, zayıf esnek yorulma ömrü ve aşınma direnci sağlar. Ancak EV kürleme sistemleri, iyi bir ısıl yaşlanma ve sıkıştırma set direnci sunar. Bu kür sistemleri genellikle kalın kesitli kauçuk ürünler ve statik uygulamalı ürünler için kullanılmaktadır. Çeşitli elastomerler için tipik EV kürleme sistemleri Çizelge 2.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7. EV sistemlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları (Whitby ve Simmons, 1925)

Kullanılan Malzemeler	**EV Sistemleri**					
	NR		SBR		NBR	
CBS, phr	3,0	1,0	1,5	1,2	2,0	1,5
TMTD, phr	-	1,0	3,0	1,2	3,0	1,5
DTDM, phr	-	1,0	-	1,2	-	1,5
Kükürt, phr	0,5	-	0,3	-	0,3	-

Isı, reversion, esneme ve dinamik özelliklere sahip vulkanizatların mekanik ve dinamik özelliklerinin optimum seviyeleri için, orta düzeyde hızlandırıcı ve kükürt içeren Semi-EV sistemler kullanılır.

Bu terim, NR, poliizopren ve bütadien bazlı sentetik kauçuk bileşikleri için, kükürt ve hızlandırıcı konsantrasyonları geleneksel vulkanizasyon sistemi ile EV sistemininkiler arasında olduğunda kullanılır. Semi-EV kürleme sistemleri, CV ve EV kürleme arasında bir uzlaşma bulma girişimidir. Semi-EV sistemi, ısıyla yaşlanma ve yorulma ömrü arasında genellikle bir uzlaşmanın gerekli olduğu NR'da özel uygulama bulmuştur. Çeşitli polimerler için tipik Semi-EV kür sistemleri Çizelge 2.8'de verilmiştir (Whitby ve Simmons, 1925).

Çizelge 2.8. Semi- EV sistemlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları

Kullanılan Malzemeler	**Semi-EV Sistemleri**					
	NR		**SBR**		**NBR**	
CBS, phr	1,5	0,6	2,5	1,0	1,0	1,2
TMTD, phr	0,5	-	-	-	1,0	-
DTDM, phr	-	0,6	-	1,0	-	1,2
Sülfür, phr	1,5	1,5	1,2	1,2	1,0	1,0

CV sistemlerinde, kükürt dozajı yüksektir ve buna bağlı olarak hızlandırıcı oranı düşüktür. CV sistemleri daha iyi esnek dinamik özellikler, ancak daha kötü termal ve geri dönüş direnci sağlar. Daha kötü yorulma direnci, ağdaki daha düşük miktarlarda polisülfidik çapraz bağlarla ilişkilidir. CV sistemleri, daha yüksek miktarlarda poli ve disülfidik çapraz bağlar ve daha yüksek oranlarda sülfidik ve sülfidik olmayan modifikasyonlar sağlar (Akrochem Corporation, 2021).

Konvansiyonel vulkanizatların çoğunun, verimli vulkanizatlardan daha üstün mekanik özellikler gösterdiği görülmektedir. Bu terim, nispeten daha yüksek dozlarda kükürt (1,5 phr'nin üzerinde) ve daha düşük hızlandırıcı dozları (0,5 ila 1,0 phr) kullanıldığında NR, poliizopren ve bütadien bazlı sentetik kauçuk bileşikleri için kullanılır. Kauçuk ile kombine kükürt, ağırlıklı olarak 'polisülfidik çapraz bağlar' formunda bulunur ve serbest kükürt miktarı ve serbest kükürtün hızlandırıcıya oranı kauçuktan kauçuğa değişir. Vulkanizatta makul derecede atık sülfürler ve ana zincir modifikasyonları mevcuttur. SBR ve NBR vulkanizatlarında poli ve disülfidik çapraz bağlar baskındır. Geleneksel vulkanizasyon sistemi zayıf bir geri dönüş sağlar. Yine de vulkanizatlar iyi gerilme ve yırtılma mukavemeti, iyi yorulma ve düşük sıcaklık direnci sergiler. Çeşitli elastomerler için tipik bir CV sistemi Çizelge 2.9'da verilmiştir (Whitby ve Simmons, 1925).

Çizelge 2.9. CV sistemlerinde kullanılan hızlandırıcı ve sülfür oranları

Kullanılan Malzemeler	**CV Sistemleri**		
	NR	SBR	NBR
Çinko oksit, phr	5,0	5,0	5,0
Stearik asit, phr	2,0	2,0	1,0
Kükürt, phr	2,5	2,0	1,5
CBS, phr	0,6	1,2	1,0

Bir çapraz bağdaki kükürt atomlarının sayısı, vulkanizasyon için kullanılan kürleme sisteminin tipine bağlıdır.

Çizelge 2.10. Bir çapraz bağdaki kükürt atomlarının sayısı

Vulkanizasyon Sistemi	**Çapraz bağlantı başına kükürt atomları**
Hızlandırılmamış kükürt vulkanizasyonu	40 - 45
CV	10 - 15
Semi-EV	5-10
EV	4 - 5
Elementel sülfür ile daha az Vulkanizasyon	4'ten az

Seçilen vulkanizasyon sistemi, aşağıdaki Çizelge 2.11'de özetlendiği gibi vulkanizatların özelliklerini etkiler (Whitby ve Simmons, 1925).

Çizelge 2.11. Kür sistemlerinin çapraz bağ türleri ve vulkanizat özelliklerine etkisi

	Vulkanizasyon Sistemi		
	CV	**Semi-EV**	**EV**
Poli+Disülfidik çapraz bağlar, %	95	50	20
Monosülfidik çapraz bağlar, %	5	50	80
Sülfür konsantrasyonu	yüksek	orta	düşük
Reversiyon direnci	düşük	orta	yüksek
Isıl yaşlanma direnci	düşük	orta	yüksek
Esnek yorulma direnci	yüksek	orta	düşük
Isı oluşumu	yüksek	orta	düşük
Yırtılma direnci	yüksek	orta	düşük

2.5. Çalışma Konusu ile İlgili Literatür Özetleri

Literatürde vulkanizasyon sistemleri ve hızlandırıcılar ile ilgili birçok çalışmanın olduğu görülmektedir. Bu çalışmalardan bazıları bu bölümde özetlenmiştir.

(Ghorai, Jalan, Roy, Das ve De, 2018), kauçuk karışımlarının nihai performansını belirleyen mono, di ve poli sülfür çapraz bağlarının CBS, TMTD, MBT ve TBBS gibi çeşitli kimyasallar kullanılarak kontrol edilebildiğini gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada, vulkanizasyon sisteminin optimizasyonunda, Semi-EV sistem, CV ve EV sistemine kıyasla en yüksek mekanik özellikleri göstermiştir. Kürlenmenin kapsamının, şişme ölçümünden elde edilen çapraz bağ yoğunluğu verileriyle mükemmel bir şekilde ilişkili olduğunu görmüşlerdir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile kürlenmenin yoğunluğunda artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

(Formela, Wąsowicz, Formela, Hejna ve Haponiuk, 2015), kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcılarından MBT, TBBS, TMTD, DPG ve CBS'yi kullanarak geri kazanılmış kauçuk karışımı elde etmişlerdir. Vulkanizasyon türü olarak CV ve EV sistemlerini kullanmışlardır. Sonuçlardan, yeniden vulkanize edilmiş geri kazanılmış kauçuğun statik ve dinamik özelliklerinin, vulkanizasyon sistemine büyük ölçüde bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. En yüksek çapraz bağ yoğunluğu, bu ürünlerin erime sıcaklığı değerlerine, camsı geçiş sıcaklığına ve denge şişme derecesine karşılık gelen TMTD ile kürlenmiş numuneler üzerinden sağlanmıştır. En iyi işleme ve mekanik özellikler, TBBS ve CBS hızlandırıcılarına dayalı CV sistemi ile elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta ekstrüzyon yoluyla elde edilen geri kazanılmış kauçuğun, kauçuk bileşiklerinde uygulama için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

(Sadequl, Ishiaku, Ismail ve Poh, 1998), hızlandırıcı türlerinin varlığında kükürt/hızlandırıcı oranının scorch davranışı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Mooney scorch süresinin TBSS>TMTD>DPG>MBT>ZDMC gibi sırasıyla azaldığını farketmişlerdir. Sabit bir kükürt konsantrasyonunda değişen miktarlarda MBT'nin etkisine ilişkin çalışmalar, hızlandırıcı konsantrasyonu arttıkça kavurma süresinin azaldığını göstermektedir. MBT hızlandırıcısı kullanılan karışımlarda scorch süresinin;

CV sistem>Semi-EV sistem>EV sistem şeklinde giderek azaldığını görmüşlerdir. Ek olarak hızlandırıcı/kükürt oranının etkisinin vulkanizasyon sıcaklığı arttıkça daha az önemli hale geldiğini bulmuşlardır.

(Debnath ve Basu, 1996), tiuram disülfidler, tiyazol ve tiyazol bazlı hızlandırıcılar, yani CBS, MBT ve MBTS ile kauçuk karışımları oluşturmuşlardır. Yaygın olarak kullanılan tiuram disülfidler (TD) kanserojen N-nitrosoamin ürettiği için çalışmaya bis tiuram disülfid (MPTD), TBzTD ve TMTD'nin her birinin ikili kombinasyonları ile ayrı ayrı CBS, MBT ve MBTS ile bazı araştırmalar yapmışlardıır. Çalışılan kombinasyonlarda tüm TD'nin CBS, MBT veya MBTS tarafından aktive edildiği gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonucunda aktivasyonun yoğunluğunun, tork, modül, çekme mukavemeti, kür oranı, sertlik ve kopma değerlerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve kullanılan hızlandırıcıların oranına çok bağlı olduğu tespit edilmiştir. Tork, modül, çekme mukavemeti ve kopma değerlerindeki uzama göz önüne alındığında, MPTD ve TBzTD'nin, kauçuğun vulkanizasyonu için uygun hızlandırıcılar olarak şimdiye kadar yenilmemiş TMTD ile rekabet edebilecek kapasitede olduğu görülmektedir. TD ve MBTS'den oluşan ikili sistemlerin, TBzTD-MBTS kombinasyonunun pratik vulkanizatlar için en iyi kür ve en verimli fiziksel verileri elde ettiklerini bulmuşlardır.

(Gobbi ve diğerleri, 2020), izobütilen-izopren kauçuk bileşiklerinin üretiminde TMTD, TBzTD ve ZBEC hızlandırıcılarının kullanımını karşılaştırmıştır. Sisteme hızlandırıcı eklenmesiyle, hızlandırıcının M_H (maksimum tork) değerleri üzerindeki olumlu etkilerini ortaya çıkarmışlardır. Mekanik özellikler açısından, TBzTD ve ZBEC hızlandırıcıları kullanan hiçbir bileşimin, bütil kauçukta TMTD hızlandırıcısının davranışını tatmin edici bir şekilde yeniden üretmediği görülebilir. Scorch süresi ölçümleri, tahmin edildiği gibi, TBzTD hızlandırıcısının eklenmesi üzerindeki olumlu etkiyi ve ZBEC hızlandırıcısının eklenmesi üzerindeki olumsuz etkiyi göstermiş, bu da malzemenin scorch süresini önemli ölçüde azaltmıştır. Şişme deneyi çalışması, karışımlardan elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin yanı sıra termodinamik ve FTIR sonuçları, çalışılan karışımlar ile standart bileşik arasında gözlenen değişimin çapraz bağ yoğunluğu tarafından doğrulandığı yorumunu desteklemiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Çalışmada kullanılan kimyasallar

Çalışmada kullanılan NR karışımlarının formülasyonları Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş.'da belirlenmiştir. NR karışımların üretimleri ise TSF Performance Compounds Kauçuk A.Ş.'de, firma tarafından temin edilen kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretilen NR karışımlarında kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların oranları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmadaki NR karışımlarının içeriği

Hammadde	Miktar (phr)
NR	100
Karbon Siyahı	40
Aktivatör	5
Kükürt	değişken
Yağlar	2

Numunelerdeki çapraz bağ yoğunluğunun tespiti için yapılan analizlerde kullanılan toluen (%99,9 saflıkta) ve aseton (%99,9 saflıkta) Tofaş Malzeme Laboratuvarları tarafından temin edilmiştir.

3.2 Yöntem

Tez kapsamında kullanılan NR karışımlarının formülleri Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş.'da belirlenmiştir. NR karışımların, test plakaları ve butonlarının üretimleri ise TSF Performance Compounds Kauçuk A.Ş.'da gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin çapraz bağ yoğunluğu tespiti çalışmaları Tofaş Malzeme Laboratuvarları'nda yapılmıştır. Bu test dışında numunelere uygulanan tüm testler Angst+Pfister Gelişmiş Teknik Çözümler A.Ş.'da gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. NR karışımlarının hazırlanması ve numunelerin tasarımı

NR karışımları TSF Performance Compounds Kauçuk A.Ş.'de bulunan laboratuvar tipi 2,8 L hacimli Tangential Werner PFLeiderer marka bir dahili karıştırıcı (Banbury) kullanılarak üretilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Tangential Werner PFLeiderer marka dahili karıştırıcı

NR karışımın hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak NR, karbon siyahı, yağ ve dolgu malzemeleri banburyde 300 rpm hızında ve 93°-98°C sıcaklığında 1 dk süre ile karıştırılmıştır. Daha sonra karbon siyahı, çinko oksit ve antioksidantlar eklenerek 2.5 dk. daha karıştırmaya devam edilmiştir. Hazırlanan karışım Şekil 3.2'de gösterildiği gibi bir hazneye alınarak ikinci aşamaya geçilmiştir.



Şekil 3.2. Banbury sonrası kauçuk karışımı

Banbury'den çıkan kauçuk karışım, homojen hale gelebilmesi için 2 dk boyunca Şekil 3.3'de gösterilen Two roll Mill C2 250X500'de 1000 rpm hızındaki silindirler arasından geçirilmiştir. Pişiriciler eklenerek 3 dk boyunca aynı hızda pişirilmeye devam edilmiştir. Karışımın daha da homojen olabilmesi için kauçuk karışımı bıçak yardımıyla kesilerek iki silindir arasından yeniden geçirilerek proses tamamlanmıştır.



Şekil 3.3. Two Roll Mill C2 250X500

Tüm NR karışımları 3'er kg'lık partiler halinde üretilmiştir. Üretim işlemi açık mil prosesidir.

Çalışma kapsamında NR 1'den NR 11'e kadar formülasyonlar geliştirilerek reçeteler hazırlanmıştır. Sıcaklığın etkisini görebilmek için NR 4 karışımı dört farklı sıcaklıkta aynı reçete formülasyonu ile tekrarlanmıştır. NR 11 karışımı ise NR 7' de kullanılan hızlandırıcı oranının farklı sonuç doğurması üzerine yeniden hızlandırıcı oranının azaltılmasıyla üretilmiş ve incelenmiştir. Numunelerin üretim parametreleri ve numunelere verilen kodlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışma kapsamında üretilen NR karışımları ve numunelere verilen kodlar

Numune Kodu	Vulkanizasyon Sistemi	Basınç (Bar)	Sıcaklık (°C)	Vulkanizasyon Süresi (dk)	Hızlandırıcı Türü
NR1	CV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR2	EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR3	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR4	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR5	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR6	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR7	Semi-EV	150	160	20	TMTD/MBTS
NR8	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBT
NR9	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/CBS
NR10	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR11	Semi-EV	150	160	20	MBTS/TMTD
NR4-140	Semi-EV	150	140	20	TBzTD/MBTS
NR4-150	Semi-EV	150	150	20	TBzTD/MBTS
NR4-160	Semi-EV	150	160	20	TBzTD/MBTS
NR4-170	Semi-EV	150	170	20	TBzTD/MBTS

Kauçuk karışım reçetelerinin tasarımına vulkanizasyon sisteminin belirlenmesi ile başlanılmıştır. Başlangıçta NR 1, NR 2 ve NR 3 kodlu numuneler aynı kauçuk karışım reçetesinin farklı sistemlere (EV, Semi-EV ve CV) göre vulkanize edilmeleri ile üretilmiştir. NR1, NR 2 ve NR 3 denemeleri 160°C'de 20 dk pişirilerek pişme seviyelerine bakılmıştır. Yapılan testler sonucunda Semi-EV sistemi ile vulkanize edilen NR 3 numunesinin istenilen özellikleri karşılayabilecek özelliklerde olduğu tespit edilmiştir.

Bu nedenle çalışmaya Semi-EV sistemi kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir. Daha sonra doğru vulkanizasyon sıcaklığının tespit edilebilmesi için 4 farklı sıcaklıkta (140, 150, 160 ve 170 °C), NR 4 kodlu numuneler üretilmiştir. Buradan elde edilen verilerle en uygun vulkanizasyon sıcaklığı değerinin 160°C olduğu tespit edilmiştir. Çalışmaya Semi-EV vulkanizasyon sistemi ve 160°C vulkanizasyon sıcaklığı kullanılarak devam edilmiştir. NR 5 ile NR 10 ve arasındaki kalan kauçuk karışımları farklı hızlandırıcılar ve farklı hızlandırıcı oranları kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen sonuçlardan yalnızca NR 7 kauçuk karışımının sertlik ve Kd/Ks değeri beklenenden daha fazla gelmesiyle NR 11 kauçuk karışımı, NR 7 kauçuk karışımı ile aynı reçeteye sahip sadece bir hızlandırıcı türünün oranının 1,10 phr'dan 0,75 phr'a indirilmesiyle yeniden üretilmiştir. Elde edilen NR 11 denemelerinden çıkan sonuçlar diğer kauçuk karışımı denemelerinin sonuçlarına yakın olup aksi bir sonuçla karşılaşılmamıştır.

3.2.2 Test plakalarının hazırlanması

NR karışımları üretildikten sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletilmişlerdir (Şekil 3.4). Daha sonra bu karışımlardan ASTM D 3182 standardına göre test plakaları ve test butonları elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Vulkanize kauçuk hamurları

NR karışımı laboratuvar tipi kauçuk preslerde şekillendirilerek vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Numune butonları 13 mm ± 0,2 mm çapında ve 6 mm ± 0,2 mm kalınlığında hazırlanmıştır. Test plakaları ise 2 mm ± 0,2 kalınlığında hazırlanmıştır. Diğer testler için test numuneleri de kauçuk presin ucuna farklı bıçak aparatları takılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan test numuneleri Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Test plakası ve test butonu

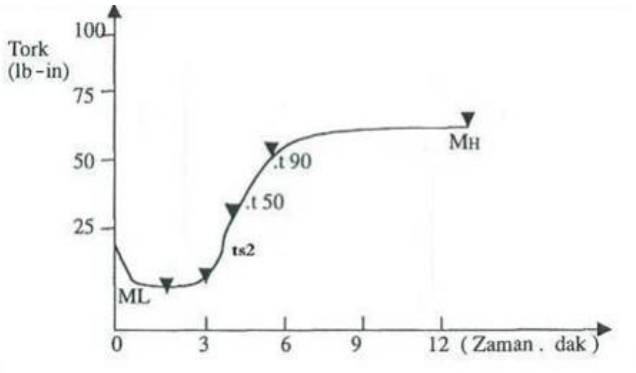
3.2.3. Reometre testleri

Reometre testleri Gibitre marka reometre cihazı (Şekil 3.6) kullanılarak ASTM D 5289 standardına göre yapılmıştır. Bu testler ile vulkanizasyon süresi, viskoelastik modül, kürlenme hızı ve süresi ile kavrulma süresi tespit edilmektedir.



Şekil 3.6. Çalışmada kullanılan reometre cihazı

Reometre ile dinamik reoloji ölçümünde malzemeye belirli bir frekans aralığında devamlı artıp azalan gerinim uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı ölçülür (Dick, 2020).



Şekil 3.7. Vulkanizasyon eğrisi

Reometre ölçümlerinden elde edilen değerler aşağıda açıklanmıştır;

ML: Testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskozitededir. Bu noktada çapraz bağlanma henüz söz konusu değildir. Çapraz bağlanmanın başladığı noktadır. Bağlanma söz konusu olmadığı için bu noktadaki tork değeri kauçuk karışımının yoğunluğu dolayısıyla da sertliği hakkında bilgi verir.

MH: %100 vulkanizasyonun gerçekleştiği andaki viskozitedir (tork değeridir). Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. MH, dolgu maddesinin artmasıyla artmakla birlikte daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. Toplam bağ sayısının artmasıyla MH da artar.

ts2: Scorch süresidir. Pişmenin ilk safhası anlamına gelir. Hamurun ekstrüderden pişme hattına girene kadar geçen süreyi ifade eder. Scorch zamanı pişmeye başlama zamanıdır. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan parametredir. Scorch süresinin işletme şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir. Scorch süresinin kısa olması erken pişme problemine yol açar. Bu da şekil stabilitesinin bozulmasına ve yüzey pürüz pürüzlülüğüne neden olur. Scorch süresinin uzun olması ise pişmenin istenilen süreden daha uzun sürede

gerçekleşeceğini ifade eder. Bu da yetersiz pişmeye neden olur. Ürün piştikten sonra şeklini koruyamaz ve fiziksel özelliklerinde düşme görülür. Bunun yanında istenen durum emniyetli ve hızlı pişmedir. Yani scorch süresinin uzun olması, optimum pişme süresinin yeterince kısa olduğu durumlarda problem teşkil etmez aksine istenen bir durumdur. Fakat genel olarak ts_2 süresi uzun olan hamurların t_{90} süreleri de uzun olmaktadır. ts_2 genel olarak M_H'a ulaşmak geçen sürenin %10-15'dir. Yani t10 ile t15 arasıdır.

t5 : MH'a ulaşmak için geçerli sürenin %5'idir.
t35 : MH'a ulaşmak için geçerli sürenin %35'idir.
t50 : MH'a ulaşmak için geçerli sürenin %50'sidir.
t90 : MH'a ulaşmak için geçerli sürenin %90'ıdır (Şekil 3.7).

Kauçuk karışımının pişme hattında ne kadar süre kalacağı fiziksel özellikler açısından önemlidir. Eğer hamur pişme hattından t90'dan daha fazla kalırsa bu sefer fazla pişme olur ve bu da ürünün sert, kırılgan olmasına neden olur ve fiziksel özelliklerde düşmeye yol açar. Ürünün %100 değil %90 pişmesi istenir. Geriye kalan %10'luk pişme zamana yayılır. Böylece ürün fiziksel özelliklerini korur. Bu yüzden %90'lık pişme optimum pişme süresi olarak adlandırılır (Erkek, 2007).

3.2.4. Yoğunluk ölçümleri

Yoğunluk; malzemelerin belirli sıcaklık ve basınç altında birim hacminin kütlesi olarak tanımlanabilir. Yoğunluk ölçümleri, kauçuğun gramajının belirlenmesi ve maliyet hesapları açısından büyük bir önem taşımaktadır.

Bu çalışmada numunelerin yoğunlukları ASTM D 1817 standardına göre Gibitre marka bir yoğunluk ölçüm cihazı (Şekil 3.8) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında (23±2°C'de) ve 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Çalışmada kullanılan yoğunluk ölçüm cihazı

3.2.5. Çekme testleri

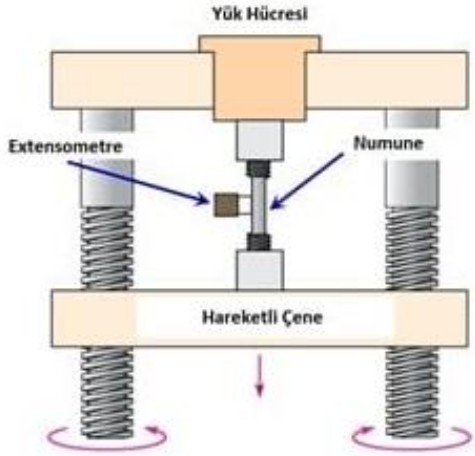
Numunelerin kopma mukavemeti ve kopma uzaması değerleri Gibitre marka bir çekme test cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Şekil 3.9)



Şekil 3.9. Çalışmada kullanılan çekme test cihazı

Çekme testi, bir eksenel germe yükü uygulanırken numunenin davranışını belirlemek için kullanılır. Çekme deneyinin amacı; malzemelerin statik yük altındaki elastik ve plastik davranışlarını belirlemektir. Bunun için boyutları standartlara uygun daire veya dikdörtgen kesitli deney parçası; çekme cihazına bağlanarak, eksenel ve değişken kuvvetler uygulanır.

Çekme cihazı esas olarak; birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, deney parçasının bağlandığı iki çene ve bunlara hareket veya kuvvet veren, bu iki büyüklüğü ölçen ünitelerden oluşur. Çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek deney parçasına değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir. (https://web.harran.edu.tr) (erişim tarihi 10.05.2022)



Şekil 3.10. Çekme deneyinin şematik gösterimi (www.malzemebilimi.net) (erişim tarihi 12.04.2022)

Kauçuk teknolojisinde kopma mukavemetinin 7,5 Mpa'ın altında olması istenir. Kopma uzaması ise; kopma anında, malzemenin ilk boyuna oranla uzama miktarıdır. Kauçuk sektöründe kopma uzamasının minimum %200 olması istenir (Erkek, 2007).



Şekil 3.11. Test çubuğu (www.malzemetest.com) (erişim tarihi 15.04.2022)

3.2.6. Sertlik ölçümleri

Numunelerin sertlik ölçümleri Gibitre Shore A sertlik ölçüm cihazı (Şekil 3.12) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Çalışmada kullanılan sertlik ölçüm cihazı

Sertlik testi, malzemeye uygulanan batma kuvveti altında malzemenin gösterdiği dirençtir. Batıcı uçlar bilye, piramit veya koni biçiminde olup bu uçların sertlikleri test edilen numunenin sertliğinden daha yüksektir. Uygun olarak seçilen uç, temas edilen malzeme üzerinde bir iz bırakacaktır. Malzeme sertliği ile iz ters orantılıdır. Bu çalışmada sertlik birimi olarak Shore A kullanılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ASTM D 2240 standardına göre yapılmıştır.

3.2.7. Yırtılma mukavemeti testi

Yırtılma testinin genel amacı, malzemenin ilk yırtılmanın büyümesine veya "yırtılma direncine" direnme kabiliyetini belirlemektir. Bir malzemenin yırtılma direncinin değeri, genellikle yırtılmayı tamamlamak için gereken kuvvet olarak kabul edilir. Bu sayede malzeme iki bölüme ayrılır. Bu özellik, kasıtlı olarak veya başka şekilde kısmi bir kopmaya maruz kalabilen esnek malzemelerin kullanıldığı uygulamalar için özellikle önemlidir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen yırtılma mukavemeti testleri ASTM D 624 standardına uygun olarak, DIE B çentikli bıçağı ile çekme test cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. Statik ve dinamik testler

Statik stiffness değerlerini tespit etmek amacıyla basma testi, ISO 7743 standardına göre yapılmıştır. Test parçaları sıkıştırma makinesinin ortasına metal plakalar arasına yerleştirilir ve tensometre cihazı %25'lik bir gerilime ulaşılana kadar 10 mm/dk hızında çalıştırılır. Gerilimi en az 10 mm/dk ile aynı hızda bırakılır ve kesintisiz bir dizi oluşturan dört sıkıştırma döngüsünün üç katı kadar sıkıştırma ve serbest bırakma döngüsünü tekrarlanır. Dört sıkıştırma, düz metal plakaların ön test parçası kalınlığının %0' ından %25' ine kadar gerinim ile hareket ettirilmesiyle yapılmalıdır. Test sonucundan çıkan kuvvet-deformasyon eğrileri kaydedilir. Kullanılan test numunesini silindir şeklinde test butonu olup ölçüleri 29 ± 0.5 mm çapında ve 12.5 ± 0.5 mm yüksekliğindedir.
Test butonu bir kuvvet altında basılarak, numune sıkıştırılır ve geri çekildiğinde esneklik ve kuvvet kaydedilir. Statik stiffness ölçümünde yavaş bir frekansta 2,5 mm yer değiştirme yaptırılarak farklı kuvvetler uygulanmıştır. Bu çalışmada kullanılan kauçuk hamuru titreşim sönümleme ürünlerinde kullanılabileceğinden Kd/Ks oranı bu çalışma için en önemli parametrelerden biridir. Kd/Ks'nin teorik olarak 1'e yakın olması istenmektedir

Tekrarlı yükler altında düşük frekanslardan yüksek frekanslara kadar ürünlerin elastik, viskoelastik ve sönümleme özelliklerinin ortaya konulduğu testlere "Dinamik test" denir. Dinamik testler parçanın çalışma koşulları altındaki davranışlarını belirlemek için yapılırlar, statik testlerin tekrarlı yükler altında olması gibi de düşünülebilir. Dinamik testler malzemenin sönümleme özelliklerinin ortaya konabileceği testlerdir. Dinamik yükler altında çalışan bir parçada herhangi bir yönde birim şekil değişikliği yaratabilmek için gerekli olan kuvvet dinamik yay sabiti değerini vermektedir.

Çalışmada NR karışımları, belirlenen parametrelerde dinamik teste tabii tutulmuştur. Ürünlerin servis ömrü boyunca performans kaybını ölçmek ve dayanımını belirlemek için yapılan bu dinamik testinden önce ve dayanım testi bittikten sonra parçalar frekans bandında taranıp dinamik stiffness değerlerindeki değişimler ölçülmüştür.

3.2.9. Çapraz bağ yoğunluğunun tespiti

Kauçuk malzemelerde çapraz bağlanma, elastik modülde ve sertlikte belirgin bir artış, genellikle nihai uzamada ve kalıcı sertleşmede azalma meydana getirir. Çapraz bağların doğası, fiziksel özelliklerin belirlenmesinde büyük rol oynar. Başka bir deyişle, çapraz bağ yoğunluğu, bir vulkanizatın fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde son derece önemli bir faktördür.

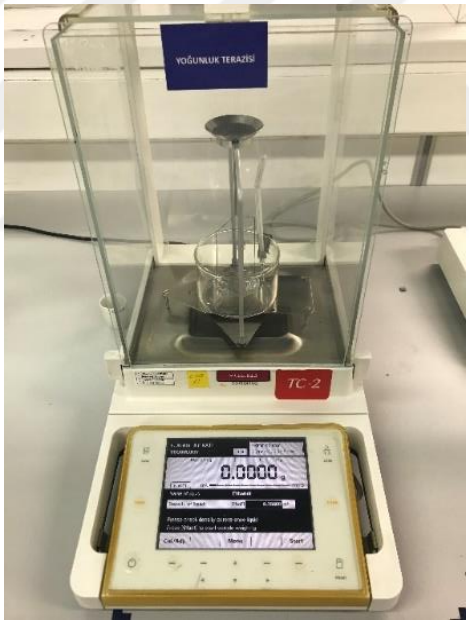
Bu çalışmada NR numunelerindeki çapraz bağ yoğunlukları, şişme (swelling) deneyleri ile tespit edilmiştir. Bu yöntem kauçukların uygun bir çözücü içerisinde şişirilmesi ve sonrasında şişme miktarının çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkilendirilmesi prensibine dayanır.

Şişme deneyi, bir kauçuğun sıvı ile şişmesi ve karıştırılması işlemidir. İki madde karışmanın serbest enerjisi (ΔG) negatif olduğunda, entalpi (ΔH) değişim mutlak sıcaklığın (T) ve entropi ΔS değişiminin Gibbs denklemi tarafından verilen ürününden daha az ise karışır. Basit bir ifadeyle, karıştırma, minimum veya negatif entalpi değişimi ve karıştırma entropi değişikliği tarafından tercih edilir (Yehia, 2007).

Solventle şişirme yöntemi, vulkanize bir kauçuğun çapraz bağ yoğunluğunu ölçmede en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Yöntem basittir ve herhangi bir pahalı alet gerektirmez. Vulkanize edilmemiş kauçuk için iyi bir çözücü, çapraz bağlanmış kauçuğun çözücüyü emebileceği ve ağdaki geri çekme kuvvetleri şişme kuvvetlerini dengeleyene kadar mümkün olduğu kadar şişebileceği şekilde kullanılır. Kauçuk test parçasının normal olarak oda sıcaklığında karanlıkta dengeye ulaşana kadar şişmesine izin verilir. Normalde şişlik sürecinin tamamlanması yaklaşık 3-7 gün sürer (Mok ve Eng, 2018).

Elastik toparlanma kuvvetleri, çapraz bağlanma noktaları arasındaki polimer zincirlerinin uzunluğu ile ters orantılıdır. Bu yüzden, çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan kauçuk karışımlarında çözücü içerisinde şişme daha düşüktür.

Bu çalışmada şişme deneyleri ASTM D 471 standardına göre yapılmıştır. Tüm numuneler plaka şeklini aldıktan sonra deney için hazırlanan örnekler 2x2 cm boyutlarında kesilerek aseton ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon ile malzeme üzerinde kalan toz ve kir gibi kalıntıların numune üzerinden uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Numuneler 12 saat asetonun içinde ekstrakte olduktan sonra, Şekil 3.14'te gösterilen 70°C'lik etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma sonrası numunelerin ağırlıkları ölçülerek kaydedilmiştir. Şişme deneyi sırasında numunelerin tartımı Şekil 3.13'te gösterilen Sartorius Entris marka hassas terazi cihazı kullanılarak yapılmıştır.

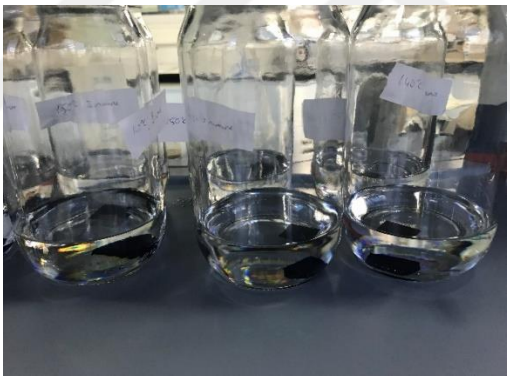


Şekil 3.13. Çalışmada kullanılan hassas terazi

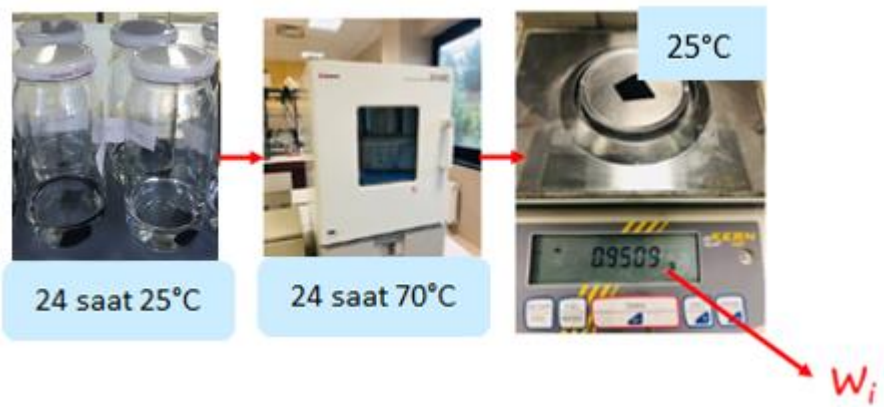
Ekstraksiyon sonrası kurutulan numuneler 160 ml toluen çözeltisi içerisine atılarak 72 saat oda sıcaklığında, hava girişi olmayacak şekilde bekletilmiştir. Şekil 3.15'te gösterilen toluen içerisinde şişen numuneler, filtre kağıdı ile silindikten sonra hiç zaman kaybetmeden tekrar tartılarak, ağırlıkları kaydedilmiştir. Deney aşamasındaki adımlar Şekil 3.16 ve Şekil 3.17' de gösterilmektedir.



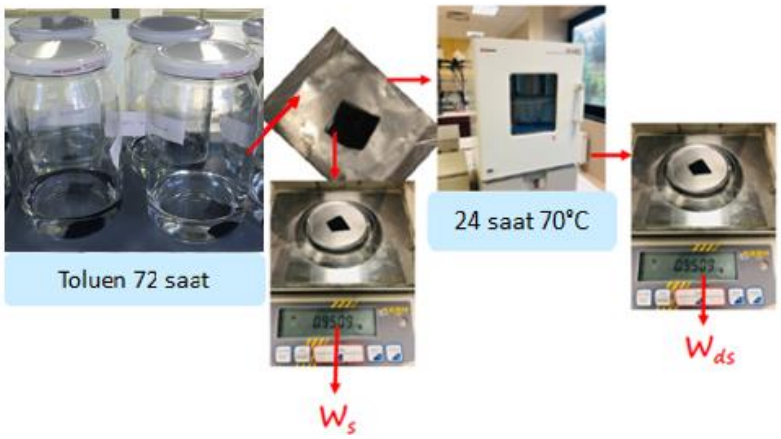
Şekil 3.14. Nükleon TT107 marka etüv



Şekil 3.15. Toluen içinde şişen numuneler



Şekil 3.16. Aseton ekstraksiyonu



Şekil 3.17. Çözücüde şişme

Deney sonrası çapraz bağ yoğunluğu, Flory-Rehner denklemi (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Mok ve Eng, 2018).

$$-\ln(1-Vr)-Vr-\chi Vr^2= 2Vs\eta_{swell}\left(Vr^{1/3}-\frac{2Vr}{f}\right) \quad (3.1)$$

Vr : Şişen yapı içindeki kauçuk oranı

Vs : Toluen molar hacmi (106,28 cm3/mol)

X : Flory – Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi (0,3795 kullanılmıştır).

η_{sweel} : Çapraz bağ yoğunluğu (mol cm^{-3})

f : Çapraz bağ işlevselliği (Burada f değeri 4 olarak alınmıştır.)

Şişen yapı içerisindeki kauçuk hacim oranı denklem (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$Vr = \frac{Wrf/\rho r}{(Wrf/\rho r) + (Wsf/\rho s)} \quad (3.2)$$

Wrf : Şişen yapı içerisindeki kauçuk ağırlık oranı

Wsf : Şişen yapı içerisinde solvent ağırlık oranı

ρr : Kauçuk yoğunluğu (1,0865 gcm^{-3})

ρs : Solvent yoğunluğu (0,867 gcm^{-3})

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Vulkanizasyon Sisteminin Belirlenebilmesi İçin Yapılan Çalışmalar

İlk adımda çalışmada kullanılacak vulkanizasyon sistemi NR1, NR2 ve NR3 kodlu numunelere yapılan testler yardımı ile belirlenmiştir.

Reometre testlerinin sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu testlerden NR1, NR2 ve NR3 kodlu numuneler için için minumum tork (ML), çapraz bağlanmaya başladığı süre (ts2), optimum pişme süresi (t90) ve maksimum tork (MH) değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Vulkanizasyon sisteminin belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen reometre testlerinin sonuçları

	Numune Kodu		
	NR1	**NR2**	**NR3**
M_L (dNm)	1,06	1,23	1,31
M_H (dNm)	6,61	8,62	10,01
ts_2 (mm:ss)	1,95	1,82	1,54
t_{90} (mm:ss)	5,24	5,96	4,81

ts_2 scorch (kavrulma süresi) olarak ifade edilmektedir. Pişmenin başladığı ilk zamandır. Scorch süresinin kısa olması karışımın erken pişmesi anlamına gelmektedir. Scorch süresinin uzun olması pişmenin istenilen süreden daha uzun sürede gerçekleşeceği anlamına gelmektedir. Böylece yetersiz pişme meydana gelebilir. Beklenen durum hızlı ve kontrollü pişmenin gerçekleşmesidir (Erkek, 2018).

t_{90} değeri, M_H'a ulaşmak için geçen zamanın %90'ını ifade etmektedir. t_{90} optimum pişme zamanı olarak da bilinmektedir. Ürünün %100 değil %90 pişmesi istenir. Çünkü geriye kalan %10'luk kısım ürün soğumaya bırakıldığında zamana yayılır. Malzemenin aşırı ısınması geri dönüş işlemlerine yol açabileceğinden, kauçuk vulkanizasyonu için en uygun süre olarak kabul edilir (Rosell, 1980).

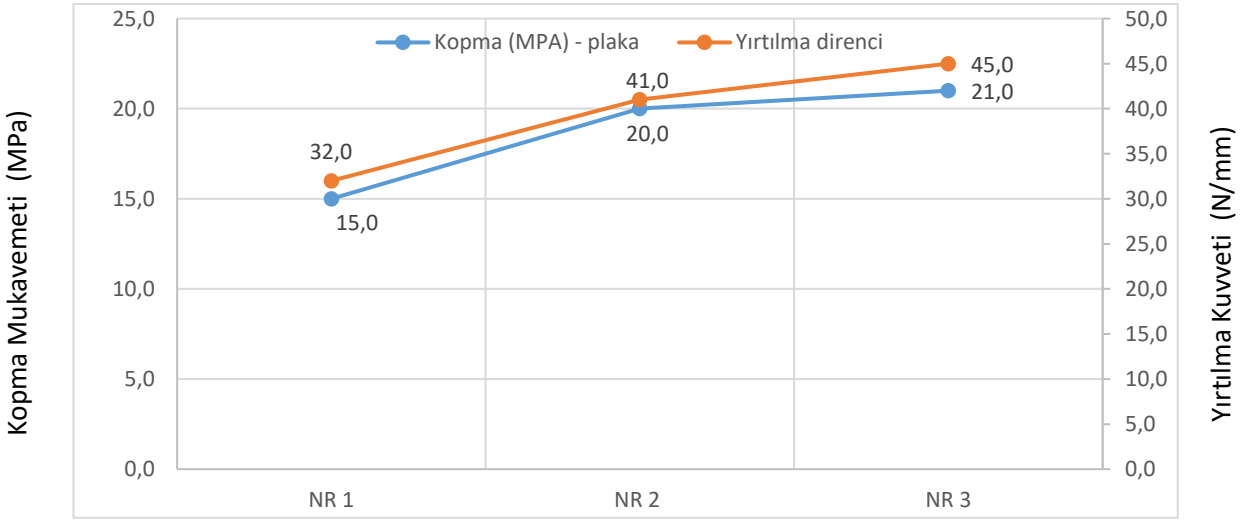
En iyi pişime zamanı, üründe istenilen fiziksel özelliklerin elde edildiği zamandır. Bu da kopma mukavemeti, modül ve kopma uzaması değerleri göz önüne alınarak belirlenir. Genellikle maksimum kopma kuvvetine ulaşılan nokta optimum pişim noktasıdır.

Çalışmada kullanılacak vulkanizasyon sisteminin belirlenmesinde NR1, NR2 ve NR3 kodlu numunelerin mekanik özellikleri de göz önüne alınmıştır. Mekanik özellikler ile ilgili bağlantı reometre testlerinden elde edilen M_H değeri ile kurulmaktadır. NR1, NR2 ve NR3 kodlu numuneler kıyaslandığında, en yüksek M_H değerini NR3'nin verdiği tespit edilmiştir. NR3'ün olumlu mekanik özellikleri de yüksek M_H değeri ile örtüşmektedir.

Sertlik ölçümlerinin ve çekme testlerinin sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.1'de kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti sonuçları grafiksel olarak ifade edilmiştir.

Çizelge 4.2. Sertlik ölçümlerinin ve çekme testlerinin sonuçları

Numune Kodu	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Yırtılma Kuvveti (N/mm)
NR 1	46,7	15	524	32
NR 2	49,8	20	500	41
NR 3	52,3	21	460	45



Şekil 4.1. Kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti ölçüm testlerinin sonuçları

Kullanılan vulkanizasyon yöntemine göre kauçuk farklı mekanik özellikler gösterir. EV'de kalıcı deformasyon, ısı stabilitesi ve reversiyon dayanımı oldukça iyidir. CV'de kopma mukavemeti, aşınma ve yorulma dayanımı iyidir. Semi-EV de bu iki sistemin arasında yer almaktadır. (Akrochem Corporation, 2021).

Yapılan çalışmada NR 1, NR 2 ve NR 3'ün, mekanik özellikleri kıyaslandığında elde edilen kopma mukavemeti ile yırtılma kuvveti değerleri arasında doğru orantının olduğu görülmektedir. Yırtılma kuvveti artış gösteren, kopma mukavemeti değerinde de artış görülmektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, NR 3 numunesi için sertlik değeri en yüksek çıkmıştır. Mekanik özellikler incelendiğinde, en iyi kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti NR 3'ten elde edilmiştir. Bu sonuçların ışığında çalışmaya NR3'te kullanılan vulkanizasyon türü olan "Semi-EV sistem" ile devam etmeye karar verilmiştir.

Çapraz bağlanma sonuçları NR 1, NR 2 ve NR 3 numuneleri için sırasıyla 3,84x10^{-4}mol.cm^{-3}, 2,95x10^{-4} mol.cm^{-3} ve 3,57x10^{-4} mol.cm^{-3} olarak hesaplanmıştır.

Vulkanizasyon prosesinde şişme ölçümünden elde edilen çapraz bağ yoğunluğu ile vulkanizasyon türleri doğrudan ilişkilidir. Başka bir deyişle, artan çapraz bağ yoğunluğu ile kürlenmenin yoğunluğu artmaktadır. (Ghorai ve diğerleri, 2018). Yüksek sülfür konsantrasyonu kullanılan CV sistemlerinde çapraz bağ yoğunluğunun yüksek çıkması beklenir. Düşük sülfür konsantrasyonları kullanılan sistemlerde ise çapraz bağ yoğunluğunun düşük değerde çıkması beklenir. Bu çalışmadan çıkan sonuçlarda bu durum ile örtüşmektedir.

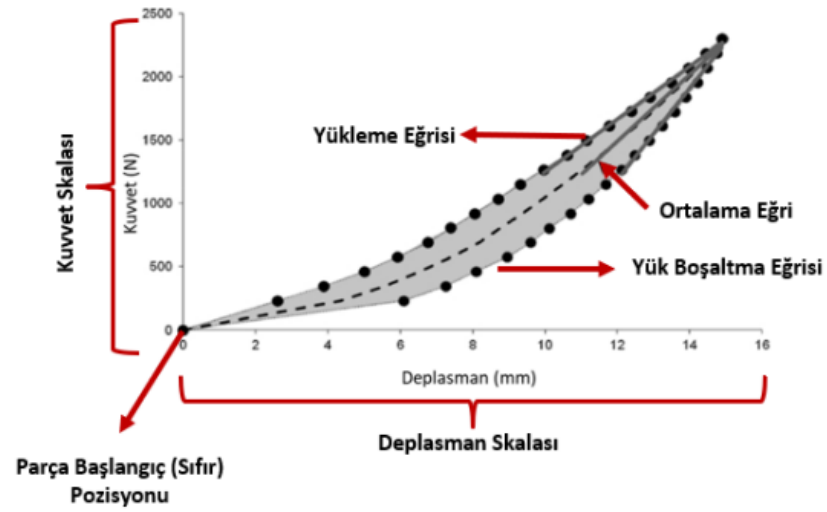
Sonuçlar incelendiğinde NR 1, NR 2 ve NR 3 numuneleri arasında, en yüksek çapraz bağ yoğunluğu CV sistemi ile vulkanize edilen NR 1'de elde edilmiştir. Ancak en iyi mekanik özellikler NR 3'de tespit edilmiştir. Optimum çapraz bağlanma seviyesi mekanik özelliklerle bağdaştırıldığı için çalışmanın geri kalanına Semi-EV sistem ile devam edilmiştir.

Kauçuk malzemeler, kullanımları sırasında çoğu kez büyük deformasyonlara maruz kalarak, absorbe ettiği mekanik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürür. Bu esnada deforme edici kuvvet elastik ve sönümleme kuvvetleri ile karşılaşır. Dinamik ve mekanik testlerin amacı bu kuvvetleri değerlendirmektir.

Statik testler olarak adlandırılan statik stiffness ve dinamik stiffness, standart test numunesi ya da parça üzerinden yapılabilen ve temel olarak kauçuk malzemenin mekanik özellikleri hakkında bilgi veren tahribatsız muayenelerdir. Malzemenin ya da parçanın kararlı statik bir yükleme altındaki davranışlarını gösterir.

Standart numuneden; basit çekme, basit basma, basit kesme, vulkanize basma ve vulkanize çekme testleri yapılmaktadır. Parça üzerinden; radyal test, eksenel test, torsiyonel test ve konik testler yapılmaktadır.

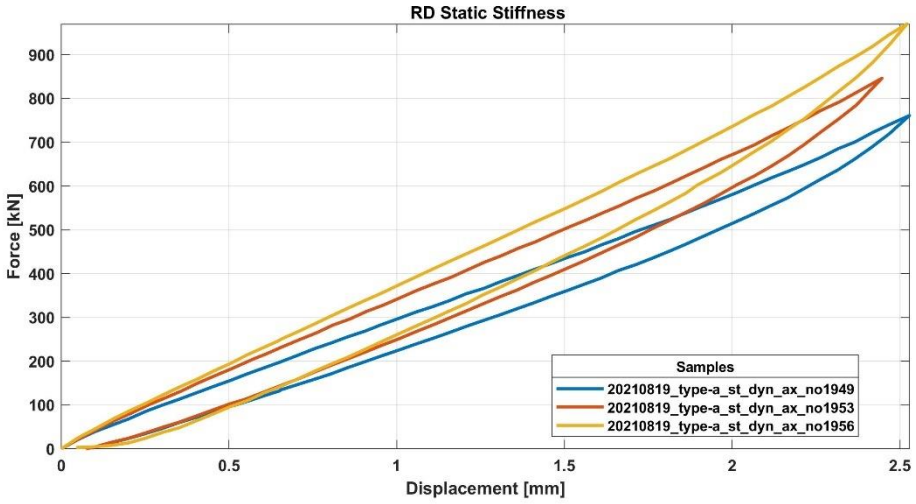
Çalışmada elde edilen kuvvet deplasman eğrileri statik yay sabitlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır (Şekil 4.2). Statik yay sabitlerinin (Ks) hesaplanmasında kuvvet-deplasman değerlerinin ortalaması alınmıştır.



Şekil 4.2. Kuvvet deplasman eğrisi (Akyüz, 2020)

Statik yay sabitlerinin hesaplanmasında belirlenen deplasmanlarda yükleme eğrisi ve yük boşaltma eğrisi üzerindeki kuvvet noktaları baz alınarak aşağıda belirtilen formülasyona göre hesaplama yapılmıştır (Akyüz, 2020). Bu formülde k yay sabiti, x deplasmandaki değişim ve F de kuvvet değerini ifade eder.

$$Ks = \frac{\Delta F}{\Delta x} \tag{4.1}$$



Şekil 4.3. Statik stiffness eğrileri

Şekil 4.3'te basma testi sonucunda test butonu üzerinden elde edilen kuvvet-deplasman eğrisi verilmektedir. Basma testi ISO 7743 standardına göre yapılmaktadır. Test parçalarını sıkıştırma makinesinin ortasına metal plakalar arasına yerleştirilir ve tensometre cihazı %25' lik bir gerilime ulaşılana kadar 10 mm/dk hızında çalıştırılır. Gerilimi en az 10 mm/dk ile aynı hızda bırakılır ve kesintisiz bir dizi oluşturan dört sıkıştırma döngüsünün üç katı kadar sıkıştırma ve serbest bırakma döngüsünü tekrarlanır. Dört sıkıştırma, düz metal plakaların ön test parçası kalınlığının %0' ından %25' ine kadar gerinim ile hareket ettirilmesiyle yapılmalıdır. Test sonucundan çıkan kuvvet-deformasyon eğrileri kaydedilir. Kullanılan test numunesini silindir şeklinde test butonu olup ölçüleri 29 ± 0.5 mm çapında ve 12.5 ± 0.5 mm yüksekliğindedir.

Çizelge 4.3. Statik ve dinamik testlerin sonuçları

Numune Kodu	**Statik ve dinamik testlerden elde edilen veriler**			
	Rebound (%)	Ks (N/mm)	Kd (N/mm)	Kd/Ks [-1.875±0.25 @50 Hz]
NR 1	65,5	277,66	492,43	1,774
NR 2	65,8	311,10	514,18	1,653
NR 3	68,5	346,579	551,925	1,593

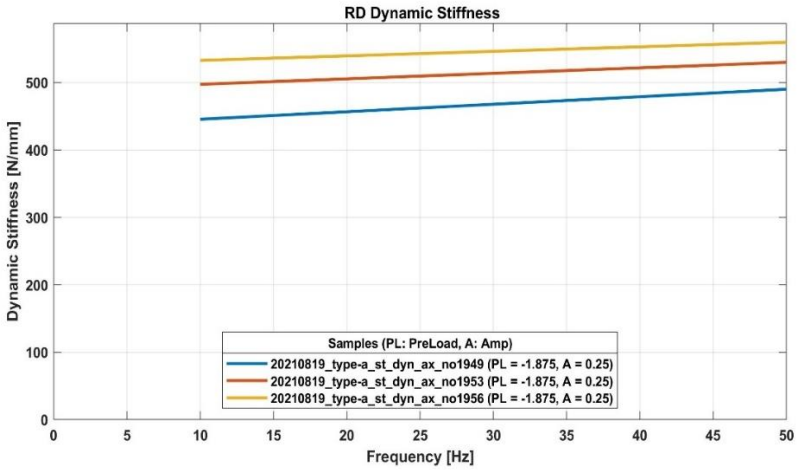
Test butonu bir kuvvet altında basılarak, numune sıkıştırılır ve geri çekildiğinde esneklik ve kuvvet kaydedilir. Şekil 4.3'teki grafiğe bakıldığında numunelerin belirli bir yük altında deplasman değişimi görülmektedir. Statik stiffness ölçümünde yavaş bir frekansta 2,5 mm yer değiştirme yaptırılarak farklı kuvvetler uygulanmıştır. En rijit olan statik stiffnes değeri en yüksek çıkan (346,579) NR 3 kodlu kauçuk karışımıdır. Sertlik değeri olarak kıyaslandığında yine NR 3 en yüksek değeri vermektedir. Reçetede kullanılan pişirici sistemleri benzer olduğu için M_H değerleri ile statik stiffness arasında doğru bir orantı vardır. M_H değeri yüksek olan NR 3 karışımının statik stiffnes değeri de maksimum seviyededir. Bu çalışmada kullanılan kauçuk hamuru titreşim sönümleme ürünlerinde kullanılabileceğinden Kd/Ks oranı bu çalışma için en önemli parametrelerden biridir. Kd/Ks'nin teorik olarak 1'e yakın olması istenmektedir.

Gerilme-gerinim eğrisinde yükleme boşaltma sonucu oluşan eğriler arasında kalan alan 'Histerezis' olarak adlandırılır. Yani, kuvvet deplasman eğrileri arasında kalan alan histerezis kaybını vermektedir. Malzeme sürekli bir yükleme-boşaltmaya maruz kalırsa her döngü sonucu malzemede plastik deformasyonlar artar ve elastisite modülünde azalma meydana gelir. Aradaki alan titreşim sönümleme amaçlı kullanılacak ürünlerin kuvvet altında deplasmana ne kadar dayanıklılık göstereceği ile ilgilidir. Arada kalan alanın küçük ya da büyük olması sonuçlarının negatif ya da pozitif değerler verdiğini ifade etmez, onun yerine ürünün titreşim sönümleme elemanı olarak kullanıldığında oradaki enerjiyi ne kadar sönümleyebileceğini ifade eder. Diğer bir deyişle, alanın büyük olmasıyla elde edilen dinamik yük çok fazla ısı enerjisine dönüşüyor demektir.

Böylece fazla ısının etkisiyle kauçuk üzerinde ısıdan kaynaklı deformasyonlar oluşabilir. Bu da kauçuğun yıpranmasına, ömür performansına olumsuz etki olarak yansır. Parçanın çalışma ömrü ile direk ilişkilendirilebilen bir parametre olan histeresis, mümkün olduğunca düşük tutulmalıdır. Böylece ısıya dönüşen enerji azaltılmış ve parçanın mekanik özelliklerinin daha uzun süre aynı kalması sağlanmış olur.

Tekrarlı yükler altında düşük frekanslardan yüksek frekanslara kadar ürünlerin elastik, viskoelastik ve sönümleme özelliklerinin ortaya konulduğu testlere "Dinamik test" denir. Dinamik testler parçanın çalışma koşulları altındaki davranışlarını belirlemek için yapılırlar, statik testlerin tekrarlı yükler altında olması gibi de düşünülebilir. Dinamik testler malzemenin sönümleme özelliklerinin ortaya konabileceği testlerdir. Dinamik yükler altında çalışan bir parçada herhangi bir yönde birim şekil değişikliği yaratabilmek için gerekli olan kuvvet dinamik yay sabiti değerini vermektedir. Birimi genellikle ‘N/mm’dir ve ‘Kd’ kısaltması ile gösterilir. Dinamik yay sabiti için Şekil 4.4’te de gösterildiği gibi genel olarak frekans bandındaki değişim incelenir, bazen de belirli bir frekanstaki değer özellikle istenir.

Çalışmada NR karışımları, belirlenen parametrelerde dinamik teste tabii tutulmuştur. Ürünlerin servis ömrü boyunca performans kaybını ölçmek ve dayanımını belirlemek için yapılan bu dinamik testinden önce ve dayanım testi bittikten sonra parçalar frekans bandında taranıp dinamik stiffness değerlerindeki değişimler ölçülmüştür.



Şekil 4.4. Dinamik stiffness eğrileri

Dinamik ölçüm Şekil 4.4'te görüldüğü gibi dinamik stiffness miktarındaki değişim frekans bandında ortalama % 50 mertebelerine ulaşmıştır. Sarı renk ile gösterilen Semi-EV sisteme aittir ve titreşim sönümleme özelliğinde en iyi sonucu veren Semi-EV sistemdir. Böylece ömür performansı diğer karışımlara göre daha iyidir.

Rebound (elastikiyet), uygun bir girinti ile sonlandırılan bir vurucunun tek bir darbesinin sonucu olarak bir test parçasına uygulanan enerjiye geri dönen enerjinin oranı olarak tanımlanır (Bassi, 1978).

Çizelge 4.3'e göre en iyi ve en düşük Kd/Ks (ömür) değeri NR3 sisteminde 1,59 olarak görülmektedir. Rebound değeri NR1, NR2 ve NR3 için sırasıyla, 65,5, 65,8, 68,5 olarak elde edilmiştir. En yüksek rebound NR3 karışımında görülmektedir böylece en elastik malzeme NR3 olarak gösterilebilir.

Kauçuk vulkanizatların viskoelastik davranışı, kauçuk hidrokarbonun yapısına, molekül ağırlığına ve bunun yanı sıra üç boyutlu ağa göre çapraz bağlanma derecesine bağlıdır (Janacek, 1962). Yüksek rebound değeri ve çapraz bağ yoğunluğu göz önünde bulundurularak çalışmaya NR3'ün vulkanizasyon sistemi ile devam edilmeye karar verilmiştir.

4.2 Vulkanizasyon Sıcaklığının Belirlenebilmesi İçin Yapılan Çalışmalar

Vulkanizasyon sisteminin belirlenmesinden sonra sıcaklığın vulkanizasyon üzerindeki etkisini görebilmek için NR3 kodlu numune ile aynı reçeteye sahip karışım 4 farklı sıcaklıkta semi-EV sistemi kullanılarak üretilmiştir. Kullanılan vulkanizasyon malzemeleri ve oranları sabit tutularak NR4 karışımı 140°C, 150°C, 160°C ve 170°C'de semi-EV sistemine göre vulkanize edilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki tekrarlı üretim sonucunda NR 3 ve NR 4-160ºC karışımlarının mekanik ve dinamik sonuçlarının birbirine benzer olması beklenmektedir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. NR3 ve NR4-160'ın özelliklerinin kıyaslaması

	NR3	**NR4-160**
Reometre Sonuçları		
ML (160ºC-20 min MDR)	1,31	1,17
MH (160ºC-20 min MDR)	10,01	10,21
ts_2 (160ºC-20 min MDR)	1,54	1,57
t_{90} (160ºC-20 min MDR)	4,81	3,96
Mekanik Özellikler		
Sertlik (Sh A)-plaka	52,3	53,8
Kopma Mukavemeti (MPa)-plaka	21,0	21,38
Kopma Uzaması (%)-plaka	460	543
Yırtılma Kuvveti (N/mm)	45	46,15
Rebound	68,5	64,6
Kd/Ks (test butonu 29*12.5 mm)- [-1.875±0.25 @50 Hz/10Hz]	1,593	1,68
Çapraz Bağ Yoğunluğu		
Şişme derecesi (%)	2,54	2,26
Çapraz bağ yoğunluğu (mol\cm3) (E-03)	3,57	4,1

Sıcaklığın vulkanizasyon hızına etkisini gözlemleyebilmek için, NR4 karısımı, 140°C, 150°C, 160°C ve 170°C'de 20 dk vulkanize edilerek vulkanizasyon özellikleri gözlemlenmiştir.

Reometre testlerinden elde edilen M_L, ts2, t_{90} ve M_H değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu sonuçlar en iyi pişmenin 160°C'de gerçekleştiğini göstermektedir. Bu nedenle çalışmaya 160°C sıcaklığı kullanılarak devam edilmiştir.

Çizelge 4.5. Reometre test sonuçları

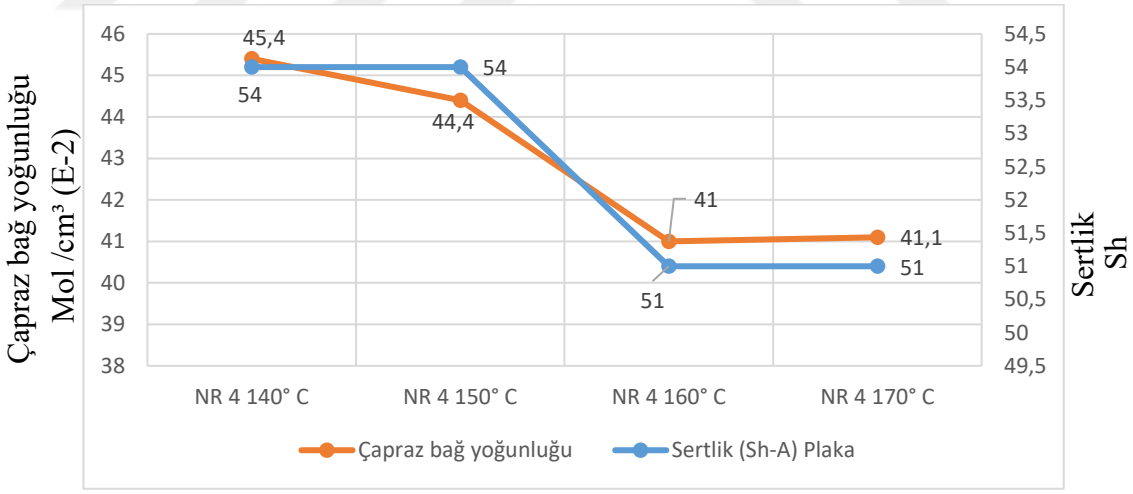
	NR4-140	**NR4-150**	**NR4-160**	**NR4-170**
M_L(dNm)	1,34	1,12	1,24	1,01
M_H(dNm)	11,11	11,04	10,62	10,31
ts_2(mm:ss)	4,70	2,72	1,50	1,06
t_{90}(mm:ss)	18,18	9,27	4,38	2,80

Pişmenin tamamının gerçekleştiği zamana karşılık gelen tork değeri M_H değeridir. Bu aşamada karışımın vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda en yüksek M_H değeri 140°C ve 150°C' de görülmektedir. Yani en iyi pişme 140°C ve 150°C'de gerçekleşmektedir. Ancak t_{s2} ve t_{90} süreleri değerlendirildiğinde 160°C ve 170°C'ye kıyasla pişmenin süresi çok fazladır.

Bu çalışmada optimum pişme seviyeleri ve üretilebilirlik göz önüne alındığı için 160°C'ye yoğunlaşılmıştır.

Diğer bir etken t_{90} değeridir. Sıcaklık artışıyla t_{90} değerinde bir düşüş gözlenmiştir. Vulkanizasyon hızı olarak düşünüldüğünde, 160°C'de optimum hızı ve mekanik sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenlerle çalışmaya 160°C ile devam edilmiştir.

Sertlik değeri ile çapraz bağ yoğunluğu arasında doğru orantı vardır. Sertlik sonuçları incelendiğinde NR4-140 ile NR4-150 ve NR4-160 ile NR4-170'ün benzer sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Sertlik ölçümlerinin ve çapraz bağlanma testlerinin sonuçları

Çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla, NR vulkanizatların hem sertliğinde hem de modülünde doğrusal bir artış gözlemlenmektedir (Zhao ve diğerleri, 2011).

Çekme testlerinin sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Çekme testlerinin sonuçları

Numune Kodu	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Yırtılma Kuvveti (N/mm)
NR4-140	24,3	553,3	47,4
NR4-150	24	562	48,3
NR4-160	24	571	47,6
NR4-170	22,5	570,4	43,4

NR 4 karışımının 140°C, 150°C, 160°C, 170°C'de çapraz bağ yoğunlukları sırasıyla 4,54x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,44x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,10x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,11x10^{-4} mol.cm^{-3}olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. NR4 karışımının 140°C, 150°C, 160°C, 170°C'deki Kd/Ks değerleri ise sırasıyla 1,68, 1,66, 1,80 ve 1,67 olarak hesaplanmıştır. Kopma mukavemetinin standart sapması 0,81; kopma uzamasının standart sapması 8,33; sertlik değerinin standart sapması 1,73; yırtılma kuvvetinin standart sapması 2,21'dir.

Çekme deneylerinin sonuçları incelendiğinde NR4-160'ın en yüksek kopma uzaması değerini verdiği görülmektedir. Kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti ise NR4-140, NR4-150 ve NR4-160 kodlu numunelerde birbirine yakın çıkmıştır. Kauçukların vulkanizasyonunda daha yavaş pişme ile daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmektedir. Bu çalışmadaki amaç daha yavaş pişme ile değil, optimum pişme ile ilerlemektir. Optimum değere en yakın sonucun, üretilebilirlik, proses ve mekanik özellikler düşünüldüğünde NR4-160 kodlu numuneden elde edildiği görülmektedir. Sonuç olarak endüstriyel işlenebilirlik ve mekanik özellikler göz önüne alındığında optimum değerler veren NR4-160 ile çalışmaya devam edilmesine karar verilmiştir.

4.3. Hızlandırıcı Tipinin Belirlenebilmesi İçin Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın bu aşamasında farklı tipte ve miktarda hızlandırıcılar kullanılarak NR4, NR5, NR6, NR7, NR8, NR9 ve NR10 kodlu numuneler üretilmiştir. NR4, NR5, NR6 ve NR10'da hızlandırıcı olarak TBzTD ile MBTS farklı oranlarda kullanılmıştır. Hızlandırıcı olarak NR7'de TMTD ile MBTS, NR8'de TBzTD ile MBT, NR9'da ise TBzTD ile CBS kullanılmıştır. Numuneler 160°C'de 3 dk pişirilerek pişme seviyelerine bakılmıştır.

Bu numunelerin reometre sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Reometre testlerinin sonuçları

	NR4	**NR5**	**NR6**	**NR7**	**NR8**	**NR9**	**NR10**
M_L (dNm)	1,17	1,32	1,49	1,43	1,59	1,34	1,68
M_H (dNm)	10,21	12,02	10,44	13,27	9,81	11,39	9,22
ts_2 (mm:ss)	1,57	1,51	1,62	1,28	1,07	2,48	1,81
t_{90} (mm:ss)	3,96	4,72	4,28	3,64	4,41	5,57	4,93

NR4, NR5, NR6 ve NR10 karışımlarında TBzTD ile MBTS hızlandırıcıları farklı oranlarda kullanılmıştır. TBzTD tiuram grubu hızlandırıcı, MBTS ise tiazol grubu hızlandırıcılar sınıfındandır. Tiuram hızlandırıcılar tiazollere göre daha yüksek pişirici hızına sahiptirler. Tiuramlar çok yüksek pişme hızına sahip, tiazoller orta-yavaş pişirici hızlarına sahiptirler.

Tiuramlar, kür sisteminde istenen bir kürleme hızına atak etmek için düşük phr seviyelerinde bir kauçuk formülasyonunda kullanılan ikincil hızlandırıcılardır. Tiuramlar ditiyokarbamatlar kadar hızlı olmasa da, tiuramlar hem hızlandırıcı hem de kükürt verici olarak işlev görür. Yaygın tiuram örnekleri arasında DPTT, TBTB, TETD, TMTD ve TBzTD bulunur (Sheth ve Desai, 2013).

Çalışmada NR7 karışımı hariç TBzTD kullanılarak nitrozamin free sistemi kullanılmıştır. Tetrabenziltiuram disülfür (TBzTD), kauçuk bileşiklerinde tehlikeli nitrozaminlerin oluşumunu azaltmak için güvenli bir hızlandırıcı olarak kullanılmak üzere seçilmiştir. Nitrozaminler genellikle, TMTD gibi amin içeren hızlandırıcılar kullanıldığında karıştırma, sertleştirme ve depolama sırasında kauçuk ürünlerinden üretilir. Bu bağlamda, ikincil amin içermeyen hızlı sertleşen bir hızlandırıcı olan TBzTD, TMTD'nin yerini almak üzere geliştirilmiştir ve nitrozaminsiz sertleşme ile sonuçlanmıştır (Raksaksri ve diğerleri, 2017).

Nitrozaminler, kauçukların vulkanizasyonu ve depolanması sırasında üretilir. Kauçuk ürünlerindeki başlıca nitrozamin kaynağı, amin içeren hızlandırıcılardır. TMTD, kükürt kürleme sistemlerinde birincil ve kükürt verici bağımsız hızlandırıcı olarak çok yaygın olarak kullanılmaktadır. TMTD'deki ikincil amin içeriği nedeniyle kullanımı sırasında nitrozamin üretir. TBzTD yine aynı thiuram grubu hızlandırıcısındandır, ancak ikincil amin içermez, bu da nitrozaminsiz kürle sonuçlanır (Sheth ve Desai, 2013).

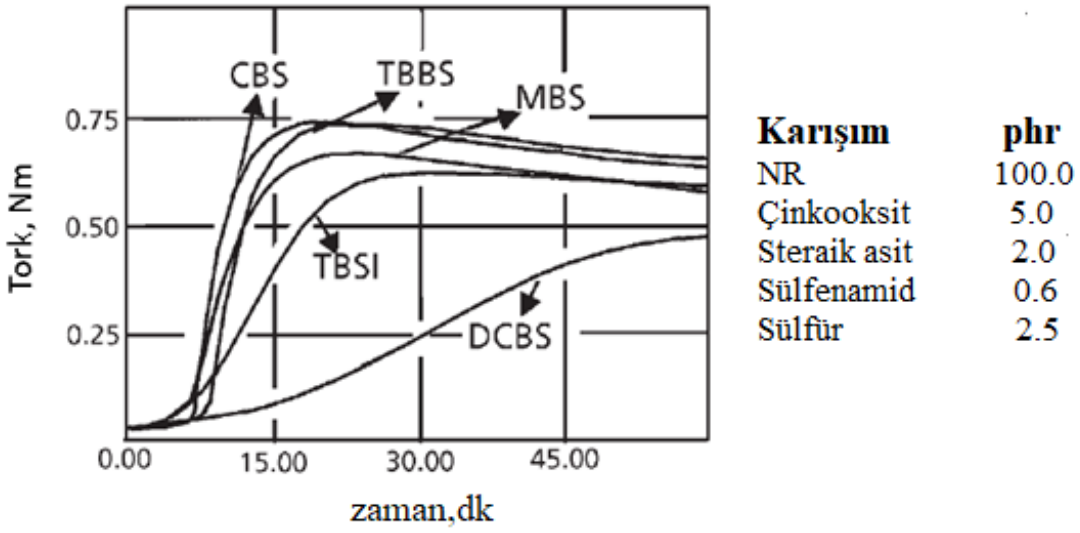
Tiazoller hem NR hem de sentetik elastomerlerde nispeten düşük modüllü vulkanizatlar veren orta bir vulkanizasyon oranı sağlayan hızlandırıcılardır. Tiazoller tek başlarına orta yavaş pişirici hızına sahiptirler. MBT ve MBTS, daha kısa kür süreleri sağlamak için tiuram disülfidler veya ditiyokarbamatlar ile güçlendirilebilir (White ve De, 2001).

NR8 ve NR9'da TBzTD ye ilave MBT ve CBS olmak üzere farklı hızlandırıcılar kullanılarak etkileri gözlemlenmiştir. CBS, MBS ve TBBS hızlandırıcı tipleri sülfanamid grubuna ait hızlandırıcılardır. CBS hızlandırıcı malzemesi, CV sistemler için 0,5-1,0 phr, semi-EV sistemler için 1,5-2,0 ve EV sistemleri için 3,0-5,0 phr oranlarında kullanılmaktadır (European Commission, 2008). Orta-hızlı pişirici hızına sahiplerdir. MBT ve MBTS tiazoller grubunda yer alıp orta-yavaş hızlandırıcı sınıfındadırlar. Kullanılan MBT phr miktarı, CBS phr miktarından fazla kullanılmıştır.

Amin çapraz bağ öncüllerinin oluşumu nedeniyle sülfenamidlerin yani CBS'nin, MBTS ve MBT 'den daha hızlı reaksiyona girdiği, daha fazla engellenmiş aminlerin daha yavaş reaksiyon hızları verdiği öne sürülmüştür (Coran, 1995). Ancak pişme sürelerine

bakıldığında NR8 daha erken pişme göstermektedir. Phr oranlarına bakıldığında MBT'den daha fazla kullanıldığı için böyle bir durum görülmektedir. Eğer aynı oranlarda kullanılmış olsaydı, NR 9' un pişme hızı daha yüksek çıkabilirdi.

Kükürt, stearik asit ve ZnO ile vulkanizasyonu üzerinde çalışırken sülfenamid/kükürt oranının kavurucu gecikmede önemli bir faktör olduğunu bulmuşlardır. Oranın ayrıca oluşan monosülfidik çapraz bağların sayısını da etkilediği bulunmuştur (Morita ve Young, 1963).



Şekil 4.6. Sülfenamidlerin 150°C'de tipik kürlenme özellikleri (White ve De, 2001),

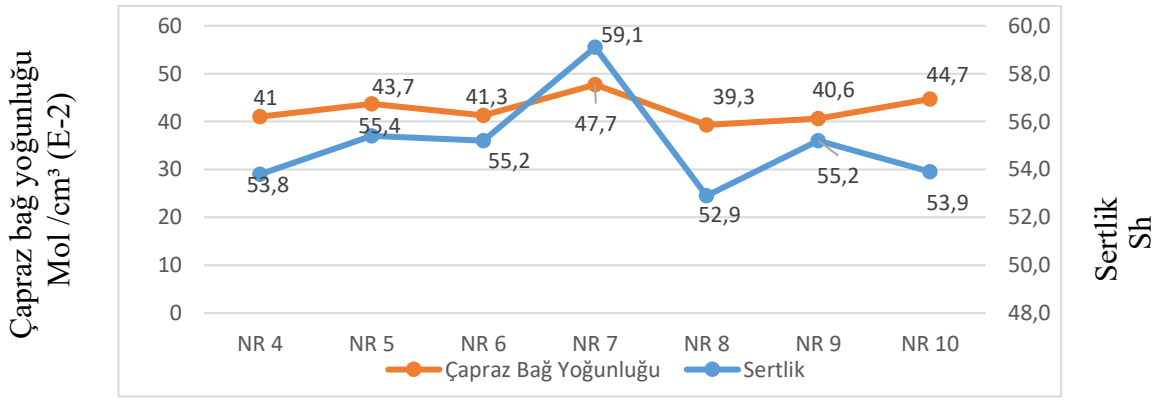
Yaygın olarak kullanılan sülfenamidlerin sağladığı işlem güvenliği MBS, CBS, TBBS sırasına göre artarken, vulkanizasyon hızı aynı sırayla azalır. Bu sülfenamidlerin tipik sertleşme özellikleri Şekil 4.6' da gösterilmektedir.

NR 7'de tiuram hızlandırıcı sınıfından olan TMTD kullanılmıştır. Çok hızlı pişirici hızına sahip olan TMTD karışımlarında reometre sonuçları incelendiğinde, en hızlı pişme sürelerinden birine sahip ve M_H değeri maksimum olan karışımdır.

Çinko oksit, TMTD ve kauçuk diğer olefinlerle reaksiyona girerek yüksek verimde çapraz bağlar oluşturur. TMTD ve çinko oksit kombinasyonu, kükürt birincil vulkanize edici ajan olduğunda, verimli çapraz bağlama elde etmek için gereken karışımlardan çok daha az karmaşık görünmektedir. TMTD kükürtle sertleşen elastomerlerin çoğunda tek hızlandırıcı, ikincil hızlandırıcı veya kükürt vericisi olarak kullanılabilir. Kükürtsüz ve EV kürleme sistemlerinde iyi ısıyla yaşlanma ve sıkıştırma sertleşmesi direnci ile mükemmel bir vulkanizasyon oluşturur (Bevilacqua, 1959).

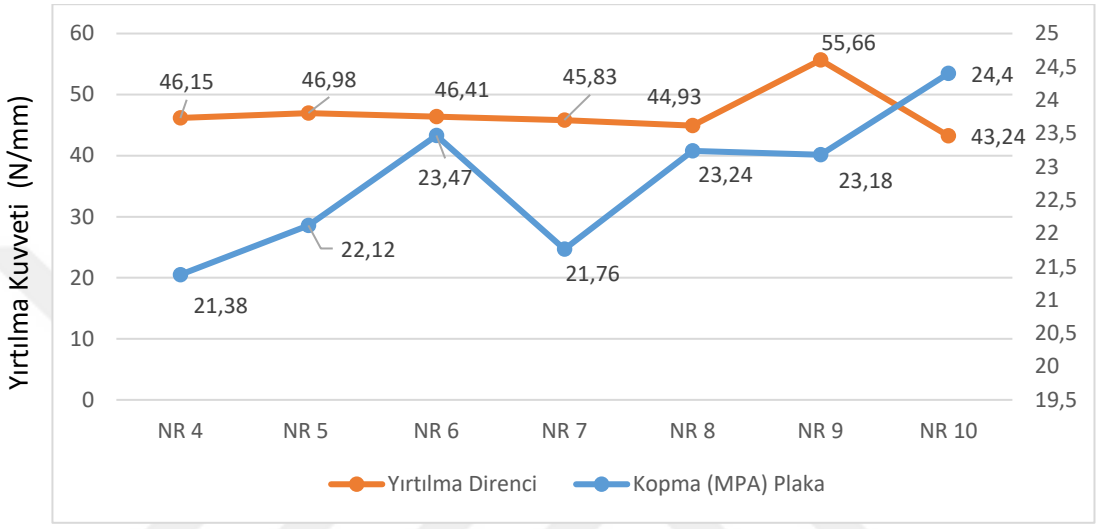
Verimli bir vulkanizasyon sistemi içeren mühendislik uygulamaları için doğal bir kauçuk bileşiğinde TMTD yerine TBzTD'nin kullanılması, daha iyi kavrulma güvenliği sağlar. TBzTD'nin bir vulkanizat içindeki dozajı, kontrol vulkanizatı içindeki kür sistemindeki TMTD dozajına eşdeğer olan dozaj, marjinal olarak daha düşük mekanik özellikler ve çapraz bağlantı yoğunluğu göstermektedir. TBzTD, küçük otomotiv montaj parçaları ve burçlardan antisismik cihazlara ve büyük deniz çamurluklarına kadar uzanan kauçuk mühendisliği bileşenlerinin üretimi için bileşiklerde TMTD'nin güvenli (kanserojen olmayan) bir alternatifidir (Abhitha ve Kurian, 2013).

NR4 ile NR10 denemeleri arasındaki sertlik sonuçları incelendiğinde en yüksek sertlik değerini veren numunenin NR7 olduğu gözlenmiştir. Çıkan çapraz bağ yoğunlukları ile kıyaslandığında en yüksek çapraz bağı veren TMTD hızlandırıcısı kullanılan NR7 karışımı olmuştur. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, sertlik değeri ile çapraz bağ yoğunluğu arasında doğru orantı görülmektedir. Sertlik değerlerinin standart sapması 2'dir.

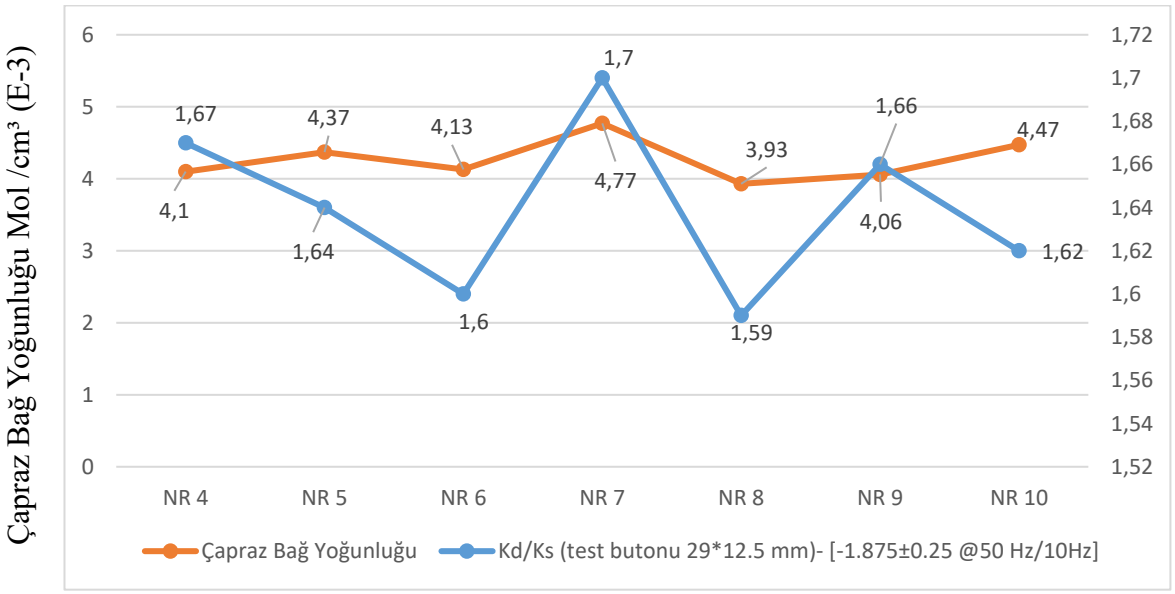


Şekil 4.7. Sertlik ölçümleri ve çapraz bağlanma test sonuçları

Şekil 4.8 NR 4 - NR 10 kodlu numunelerin kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti değerlerini göstermektedir. Buna göre en yüksek yırtılma kuvveti NR 9'da görülmektedir. En iyi kopma mukavemeti de NR 10'dan elde edilmiştir. Şekil 4.9' da gösterildiği gibi en düşük Kd/Ks değeri NR 8 karışımından elde edilmiştir. Kopma mukavemetlerinin standart sapması 1,07; yırtılma kuvvetinin standart sapması 9,49'dur.



Şekil 4.8. Kopma mukavemeti ve yırtılma kuvveti değerleri



Şekil 4.9. Kd/Ks ve çapraz bağlanma testlerinin sonuçları

NR7'nin sertlik değeri, diğer numunelere göre oldukça yüksek çıktığı için buradaki kauçuk reçetesinde yer alan TMTD oranını 1,10 phr'dan 0,75 phr'a indirerek, pişirici sistemlerde sertliğin etkisinin olmadığını bunun yerine kullanılan hızlandırıcı miktarının çapraz bağ yoğunluğu ve vulkanizasyon sistemi üzerinde daha etkili olduğunu görebilmek amacıyla NR 7 denemesinden NR 11 karışımı yeniden türetilmiştir. Çizelge 4.8'de NR 7 ile NR 11 karışımda çıkan sonuçların kıyaslaması yer almaktadır.

Çizelge 4.8. NR7 ile NR11'nin test sonuçlarının karşılaştırılması

	NR7	**NR 11**
Reometre Sonuçları		
ML (160ºC-20 min MDR)	1,43	1,11
MH (160ºC-20 min MDR)	13,27	10,79
ts_2 (160ºC-20 min MDR)	1,28	1,2
t_{90} (160ºC-20 min MDR)	3,64	3,34
Mekanik Özellikler		
Sertlik (Sh A)-plaka	59,10	55,6
Kopma Mukavemeti (MPa)-plaka	21,76	21,64
Kopma Uzaması (%)-plaka	484	639,4
Yırtılma Kuvveti (N/mm)	45,83	46,17
Çapraz Bağ Yoğunluğu		
Şişme derecesi (%)	1,99	2,1
Çapraz bağ yoğunluğu (mol\cm3) (E-03)	4,77	4,47

5. SONUÇ

Bu çalışmada doğal kauçuk ürünlerinde çapraz bağlanma yoğunluğunun statik ve dinamik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Numunelerin tümü NR karışımlarından elde edilmiştir. Vulkanizasyon türü olarak kükürt ile pişirme yöntemi kullanılmıştır. Proses olarak açık mil sisteminde banbury kullanılarak hamurlar üretilmiştir.

Vulkanizasyon türünü belirlemek için başlangıçta NR ürünlerinden üç farklı reçete tasarlanmış, sonucunda Semi-EV sistem ile diğer reçete tasarımlarına devam edilmiştir. Yalnızca sıcaklığın çapraz bağ yoğunluğu üzerindeki etkisini gözlemlemek için NR4 kauçuk reçetesi 140°C, 150°C, 160°C ve 170°C'de tekrarlanarak üretilmiştir. En son aşamada ise sıcaklık sabit, hızlandırıcı oranları ve türleri farklı numuneler hazırlanmıştır. Numunelere yarı mamul aşamasında reometre testi yapılmıştır. Kauçuk numunelere (mamül aşamasında), çekme deneyleri, sertlik testi, yırtılma kuvveti ölçüm testleri ve dinamik testler yapılmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu tespiti için şişme deneyi yapılarak Flory Rehner eşitliği kullanılarak karışımlardaki şişme miktarından çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır.

Çalışmada geliştirilen NR karışımının antivibrasyon ve titreşim sönümleme elemanlarında kullanılması hedeflenmiştir. Titreşim sönümleme ürünlerinde istenilen Kd/Ks değerini minimumda tutmaktır. CV, EV ve Semi-EV sistemlerinin kullanıldığı numuneler arasında en düşük Kd/Ks değeri (ömür) semi-EV sistemlerde elde edilmiştir. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm testler göz önüne alındığında çalışmaya Semi-EV sistemini kullanarak devam edilmesine karar verilmiştir.

Vulkanizasyon sıcaklığını belirlemek için yapılan çalışmalar sonucunda 160°C'nin bu çalışma için uygun bir sıcaklık olduğu tespit edilmiştir.

En son aşamada farklı hızlandırıcı türleri ve oranları kullanılarak farklı reçete çalışmaları ve bunların çapraz bağ yoğunlukları, dinamik ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

NR 7 kodlu numunede, kullanılan hızlandırıcının etkisiyle çapraz bağ yoğunluğu bu gruptaki diğer numunelere kıyasla en yüksek seviyede gözlenmiştir. Ayrıca bu numunenin sertlik değeri diğer karışımların sertlik değerinden oldukça farklı çıkmıştır. Bu nedenle NR 11, NR 7 denemesinden türetilerek daha düşük TMTD oranı kullanılıp tekrarlanmıştır. Çıkan sonuçlardan elde edilen sertlik değerleri optimum seviyelerde gözlenmiştir. Böylece yüksek çıkan sertlik değerinin bu çalışma için ayırt edici bir etken olmadığına, kullanılan hızlandırıcı oranının pişirici sistem üzerinde etkili olduğu bulunmuştur.

NR 8 ve NR 9'da TBzTD ye ilave olarak MBT ve CBS kullanılarak bu hızlandırıcıların etkileri gözlenmiştir. CBS, MBT' ye göre daha yüksek hıza sahip bir hızlandırıcı türüdür. Aynı oranda kullanıldığında CBS'nin çapraz bağ yoğunluğu MBT'ye göre daha yüksek çıkmalıdır. Fakat bu çalışma da MBT oranı daha yüksek olduğu için çapraz bağ yoğunluğu NR8'de daha fazla görülmektedir. Diğer mekanik özelliklere bakıldığında en yüksek yırtılma kuvveti NR 9 karışımından elde edilmiştir.

Çapraz bağ yoğunluğu NR 1, NR 2, NR 3, NR 4, NR 5, NR 6, NR 7, NR 8, NR 9, NR 10, NR 11, NR4-140, NR4-150, NR4-160, NR4-170 numuneleri için sırasıyla 3,84x10^{-4}mol.cm^{-3}, 2,95x10^{-4} mol.cm^{-3}, 3,57x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,10x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,37x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,12x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,76x10^{-4} mol.cm^{-3}, 3,92x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,06x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,47x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,46x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,54x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,44x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,10x10^{-4} mol.cm^{-3}, 4,11x10^{-4} mol.cm^{-3} olarak hesaplanmıştır.

Yapılan tüm çalışmalar göz önüne alındığında bu çalışma için; çapraz bağ yoğunluğu, mekanik ve dinamik özellikler açısından optimum değerleri NR 8'in verdiği söylenebilir.

KAYNAKLAR

Abhitha, K. ve Kurian, T. (2013). Safe Vulcanisation System for Heat Resistant Natural Rubber Products for Engineering Applications. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, *3*, 8–13.

Akcakale, N. (2019). Filling materials and properties of rubber type elastomers. *International Journal of Scientific and Technological Research*, *5*(1), 171–181.

Akrochem Corporation. (2021). Curing With Sulfur and Sulfur Donor Systems.

Akyüz, S. (2020). Tabii kauçuk (NR) / stiren bütadien kauçuk (SBR) esaslı burçların üretimi ve test yöntemleri. *Yüksek lisans tezi*, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Bassi, A. C. (1978). Dynamic modulus of rubber by impact and rebound measurements. *Polymer Engineering & Science*, *18*(10), 750–754. doi:10.1002/pen.760181004

Bilge, M. F. (2004). Atık kauçuklardan yapı malzemesi tasarımı. *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Boşnak, B. (2010). Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri. *Yüksek lisans tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Cengiz, S. C. (2019). EPDM elastomerlerinin gerilme durulma davranışlarını kontrol eden parametrelerin belirlenmesi. *Yüksek lisans tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Choi, S. S. (2000). Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with EV cure system by thermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*, *75*(11), 1378–1384. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000314)75:11<1378::AID-APP9>3.0.CO;2-I

Ciesielski, A. (1999). *An Introduction to Rubber Technology*. *Rapra Technology*.

Coran, A. Y. (1995). Vulcanization Conventional and Dynamic. *Rubber Chemistry and Technology*, *68*, 351–375. doi:https://doi.org/10.5254/1.3538748

Debnath, S. C. ve Basu, D. K. (1996). Studies on the effect of thiuram disulfide on NR vulcanization accelerated by thiazole-based accelerator systems. *Journal of Applied Polymer Science*, *60*(6), 845–855. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19960509)60:6<845::aid-app7>3.0.co;2-j

Dogadkin, B. ve Beniska, I. (1958). The action of vulcanization activators. *Rubber Chemistry and Technology*. doi:10.5254/1.3542281

Drobny, J. G. (2014). Handbook of Thermoplastic Elastomers (Second edi.). Elsevier Inc.

E.M. Bevilacqua. (1959). Vulcanization with TMTD. doi:doi:10.5254/1.3542441

Erkek, M. (2018). Kauçuk ürünlerin gerilme gevşeme davranışının modellenmesi analizi ve optimizasyonu. *Doktora tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Erkek, S. (2007). Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi. *Yüksek lisans tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

European Commission. (2008). Summary Risk Assessment Report N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulphenamide, *49*(May 2008).

Ferradino, A. G. (2003). Antioxidant selection for peroxide cure elastomer applications. *Rubber Chemistry and Technology*, *76*(3), 694–718. doi:10.5254/1.3547763

Formela, K., Wąsowicz, D., Formela, M., Hejna, A. ve Haponiuk, J. (2015). Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, *24*(4), 289–297. doi:10.1007/s13726-015-0320-9

Ghorai, S., Jalan, A. K., Roy, M., Das, A. ve De, D. (2018). Tuning of accelerator and curing system in devulcanized green natural rubber compounds. *Polymer Testing*, *69*, 133–145. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.05.015

Gobbi, V. G., da Silva, T. G., Cunha, M. S., Mendonça, T. dos S., Gobbi, V. G., da Silva Moreira Thiré, R. M. ve Mendonça, R. H. (2020). Comparative study among TMTD, TBzTD, and ZBEC accelerators in isobutylene-isoprene elastomer vulcanization. *Journal of Applied Polymer Science*, *137*(33), 1–11. doi:10.1002/app.48965

Grigore, M. E. (2017). Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. *Recycling*, *2*(4), 1–11. doi:10.3390/recycling2040024

Gürer, H. (2021). Pirinç kabuğu pirolizi ile elde edilen biyoyağın kauçuk hamur karışımında kullanımı. *Yüksek lisans tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hagen, R., Salmén, L. ve Stenberg, B. (1996). Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *34*(12), 1997–2006. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19960915)34:12<1997::AID-POLB5>3.0.CO;2-N

Harper, C. A. (2000). Modern Plastics Handbook.

Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M. ve Van Baarle, B. (2004). Activators in accelerated sulfur vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, *77*(3), 512–541. doi:10.5254/1.3547834

Hensley, S. (2017). Rubber Chemistry. Matador Rubber s.r.o.

Janacek, J. (1962). Reactions of polymers ın bulk II ınfluence of crosslink density on the mechanical deformation properties of filled vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, *35*, 572–580. doi:https://doi.org/10.5254/1.3539931

John S. Dick. (2020). Rubber Technology. (John S. Dick, Ed.).

Jones, H. (1947). Plasticizers in rubbers and plastics. *Rubber Chemistry and Technology*, *21*(5), 184–206. doi:https://doi.org/10.5254/1.3546860

Kor Dayıoğlu, A. (2018). Vulkanizasyon parametrelerinin doğal kauçukların çapraz bağ yoğunluğu ve malzeme ömrü üzerindeki etkisinin incelenmesi. *Yüksek lisans tezi*, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Leng, L., Han, Q. Y. ve Wu, Y. P. (2020). The aging properties and phase morphology of silica filled silicone rubber/butadiene rubber composites. *RSC Advances*, *10*(34), 20272–20278. doi:10.1039/d0ra03045g

Megep. (2011). Kimya teknolojisi doğal kauçuk özelllikleri ve testleri, 37.

Mok, K. L. ve Eng, A. H. (2018). Characterisation of crosslinks in vulcanised rubbers: From simple to advanced techniques. *Malaysian Journal of Chemistry*, *20*(1), 118–127.

Morita ve Young. (1963). A Study of sulfenamide acceleration. *Rubber Chemistry and Technology*, *36*, 844–862. doi:https://doi.org/10.5254/1.3539615

Morton, M. (1942). *Rubber Technology*. *Journal of Chemical Education* (Third., C. 19). doi:10.1021/ed019p420

Olcay, İ. (2003). Tank paletlerinde kullanılan kauçukların imalatı ve uygulamaları. *Yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Öztürk, E. (2008). Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi. *Yüksek lisans tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Pascault, J. P. ve Williams, R. J. J. (2013). Thermosetting Polymers. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 519–533. doi:10.1002/9781118480793.ch28

Peltola, P. (2013). Rubber Extrusion Parameter Optimization. *Final Thesis*, Tampere University of Applied Sciences, Paper Text.

Qi, J., Wen, Q., Zhu, J. ve He, T. (2019). Synthesis of a novel intumescent flame retardant based on phosphorus, nitrogen, and silicone, and application in VMQ. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *137*(5), 1549–1557. doi:10.1007/s10973-019-08049-3

Raksaksri, L., Chuayjuljit, S., Chaiwutthinan, P. ve Boonmahitthisud, A. (2017). Use of TBzTD as Noncarcinogenic Accelerator for ENR/SiO2 Nanocomposites: Cured Characteristics, Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Oil Resistance. *International Journal of Polymer Science*, *2017*, 12–18. doi:10.1155/2017/9721934

Robert c. Klingender. (2008). Handbook Of Specialty Elastomers.

Rodgers, B. ve Waddell, W. (2013). *Chapter 14: Tire Engineering*. *The Science and Technology of Rubber* (Fourth Edi.). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-394584-6.00014-5

Rosell, N. T. (1980). *Influence of CB Surface on Vulcanization and Rubber Properties*.

Saçak, M. (2007). Polimer Kimyası Prof.Dr.Mehmet Saçak. 2012.

Sadequl, A. M., Ishiaku, U. S., Ismail, H. ve Poh, B. T. (1998). The effect of accelerator/sulphur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber. *European Polymer Journal*, *34*(1), 51–57. doi:10.1016/S0014-3057(97)00067-0

Savran, H. (2001). Elastomer Teknolojisi. *Kauçuk Derneği Yayınları*, (14), 58.

Schubart, R. (2000). Dithiocarbamic Acid and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, *11*. doi:10.1002/14356007.a09_001

Schweitzer, P. A. (2006). *Corrosion of Polymers and Elastomers* (2 edition.). CRC Press. doi:https://doi.org/10.1201/9780849382468

Sheth, P. ve Desai, P. R. N. (2013). Replacing TMTD with Nitrosamine Free TBzTD- Accelerator in Curing of Rubber. *International Journal for Scientific Research & Development*, *1*(3), 504–507.

Soyel, D. (2008). Sonlu elemanlar metodu ile NR/SBR tipi elastomer esaslı malzemelerin davranış modellerinin belirlenmesi. *Yüksek lisans tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Soyubol, B. (2006). Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi. *Yüksek lisans tezi*, Uludağ Üniversiteri, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Terzioğlu, O. (2021). Turboşarj hortumları için yüksek sıcaklık ve ortam şartlarına mukavim FKM kauçuk esaslı kompozit malzemeler geliştirilmesi ve karakterizasyonu. *Yüksek lisans tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Vahapoğlu, V. (2007). Kauçuk Türü Malzemeler I . Doğal Kauçuk. *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, *1*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik 57-70.

Whitby, G. S. ve Simmons, H. E. (1925). Vulcanization Accelerators-I. *Industrial and Engineering Chemistry*, *17*(9), 931–935. doi:10.1021/ie50189a021

White, J. . ve De, S. K. (2001). Rubber Technologist's Handbook. Rapra Publishers.

Yehia, E.-S. S. h. (2007). Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended with SBR and NBR. *Egyptian Journal of Solids*, *30*(2), 157–173. doi:10.21608/ejs.2007.149034

Zhai, J., Yin, H. D., Li, F., Chen, S. W. ve Wang, D. Q. (2007). Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyl) disulfide. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, *63*(4), 1969–1970. doi:10.1107/S1600536807013293

Zhao, F., Bi, W. ve Zhao, S. (2011). Influence of crosslink density on mechanical properties of natural rubber vulcanizates. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, *50*(7), 1460–1469. doi:10.1080/00222348.2010.507453