

**FARKLI İNORGANİK VE ORGANİK DOLGULARIN
NR/SBR TİPİ ELASTOMER MALZEMELERİN
MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

**2014
DOKTORA TEZİ
İMALAT MÜHENDİSLİĞİ**

Şaban BÜLBÜL

**FARKLI İNORGANİK VE ORGANİK DOLGULARIN NR/SBR TİPİ
ELASTOMER MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNDEKİ ETKİSİ**

Şaban BÜLBÜL

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Haziran 2014**

Şaban BÜLBÜL tarafından hazırlanan “FARKLI İNORGANİK VE ORGANİK DOLGULARIN NR/SBR TİPİ ELASTOMER MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarız.

Prof. Dr. Mustafa YAŞAR

Tez Danışmanı, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 23/06/2014

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Mustafa YAŞAR (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Halil DEMİRER (MÜ)

Üye : Doç. Dr. Dursun ÖZYÜREK (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurettin AKÇAKALE (AİBÜ)

.../.../2014

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Mustafa BOZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Şaban BÜLBÜL

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI İNORGANİK VE ORGANİK DOLGULARIN NR-SBR TİPİ ELASTOMER MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Şaban BÜLBÜL

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İmalat Mühendisliği Anabilim Dalında

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Mustafa YAŞAR

Haziran 2014, 126 Sayfa

Bu çalışmada, NR-SBR elastomer esaslı kauçuk malzemelerde kullanılan dolgu malzemelerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kullanılan dolguların kauçuk matris içerisindeki fiziksel ve kimyasal davranışlarının belirlenmesi için ön çalışmalar yapılmıştır. Ön çalışmalar kapsamında orijinal karışımda kullanılan silika (SiO_2) ve kalsit (CaCO_3) yerine, odun külü, yüksek fırın baca tozu, pirinç kabuğu ve rejenere kauçuk (% 10, % 20, % 30 ve % 40 oranında katılarak) yeni kimyasal karışımlar oluşturulmuştur. Yeni kimyasal karışımlardan elde edilen numunelere aşınma, sertlik, yoğunluk, çekme, birim uzama, yırtılma, boyut kararlılığı ve esnetme testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda, elde edilen sonuçların TS 5499 standardına göre uygun olduğu. Çekme ve yırtılma dayanımlarının ise TS 5499 standardını sağlamadığı belirlenmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında ön deneylerden elde edilen veriler referans alınarak, orijinal karışıma ilave olarak (mevcut dolguları SiO₂ ve CaCO₃ çıkartılmadan) farklı oranlarda % 10, % 20, % 30 ve % 40 olacak şekilde yeni dolgu malzemeleri katılmış ve toplam 16 karışım oluşturulmuştur. Orijinal karışımla birlikte toplamda 17 karışıma, mekanik testler yapılmıştır. Deney sonuçları birbiriyle ve orijinal karışımla karşılaştırılmış ve maliyet analizi yapılmıştır.

Deneysel sonuçlar kullanılan dolguların elastomer esaslı kauçuk malzemelerde orijinal karışımlardan daha iyi olduğunu göstermektedir. Yapılan mekanik deneyler sonucunda SiO₂ ve CaCO₃ dolgularına ek olarak kullanılan odun külü, rejenere kauçuk, pirinç kabuğu (çeltik) ve yüksek fırın baca tozunun % 10 ve % 20 oranlarında bütün test sonuçları TS 5499 ve ISO 5676 standartlarına göre uygundur. % 30 ve % 40 olarak kullanılan dolgu malzemeleri orijinal karışımındaki mevcut dolgularında hesaba katılmasıyla toplam dolgu miktarının % 111,3 ve % 128,4'üne yükselmiştir. Aşırı doymuş bir karışımda, kauçuk oranı azaldığından aşınma direnci düşük çıkmıştır. Bununla birlikte diğer mekanik test sonuçları (sertlik, esnetme, çekme, birim uzama, boyut kararlılığı, yoğunluk) TS 5499 ve ISO 5676'da belirtilen değerlerden daha iyi çıkmıştır.

Kullanılan dolgu malzemeleri rejenere kauçuk hariç geri dönüşümü yapılmayan ve doğadan arındırılmayı bekleyen atık malzemeler olduğundan maddi değerleri yoktur. Yeni karışımlarda kullanılan odun külü, yüksek fırın baca tozu ve pirinç kabuğu genel karışıma göre, maliyeti kullanıldığı oranda düşürmüştür. Rejenere kauçuk ise SiO₂ ve NR/SBR malzemelerine göre daha ucuz olduğundan maliyeti olumlu yönde etkilemiştir. Orijinal karışımların dolgularına ek olarak kullanılan, dolgu malzemelerinin NR/SBR tipi elastomer esaslı kauçuk matris içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler : NR/SBR, elastomer, dolgular, kauçuklar, mekanik özellikler.

Bilim Kodu : 916.1.117

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE EFFECT OF VARIOUS INORGANIC AND ORGANIC FILLERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF NR-SBR TYPE ELASTOMER MATERIALS

Şaban BÜLBÜL

Karabuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Manufacturing Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Mustafa YAŞAR

June 2014, 126 pages

In this study, the effect of filler materials used in NR-SBR elastomer based rubber materials, on the mechanical properties was examined. In order to determine the physical and chemical behavior of the fillers within the rubber matrix, preliminary studies were performed. Under the scope of the preliminary studies new chemical compounds were formed with the addition of wood ash, blast furnace flue dust, rice crust and regenerated rubber (in ratios of 10%, 20%, 30% and 40%) in stead of silica (SiO_2) and calcite (CaCO_3) which were used in the original compound. Wear, hardness, density, tensile, % elongation, tear, dimensional stability and bending tests were applied on the samples obtained from new chemical compounds. As a result of the tests performed, it was determined that the obtained results are compliant to TS 5499 standard while tensile strength and tear strength do not fulfill TS 5499 standard.

In the second stage of the experimental studies, the data obtained from the preliminary experiments were taken as a reference and new filler materials were added (in ratios of 10%, 20%, 30% and 40%) to the original compound (without removing existing SiO₂ and CaCO₃ fillers) and totally 16 compounds were formed. Mechanical tests were applied to the 17 compounds (including the original compound). The tests results were compared with the original compound and cost analysis was performed.

It was demonstrated that fillers used in this study are better than the conventional fillers used in elastomer-based rubber materials. As a result of mechanical tests conducted, all test results of wood ash, regenerated rubber, rice hull (paddy) and blast furnace flue dust, which were used in addition to SiO₂ and CaCO₃ fillers, at ratios of 10 % and 20 % are compatible with the TS 5499 and ISO 5676 standards. Filling materials used as 30 % and 40 % increased the total amount of fillers from 111,3 % to 128,4 % by also taking into account available fillers in the first compound. As rubber ratio decreases in a supersaturated compound, wear resistance was found to be low. Nonetheless, other mechanical test results (hardness, flexure, tensile, % elongation, dimensional stability and density) were found to be better than the values given in the TS 5499 and the ISO 5676 standards.

Filling materials used are waste matters whose recycling cannot be achieved and which are waiting to be cleansed from nature, thus they do not have any material value. Costs of wood ash, blast furnace flue dust and rice hull used in new compounds were reduced to an extent that they were used compared to the original compound. Since regenerated rubber is cheaper than SiO₂ and NR/SBR materials, it reduced the cost significantly. It was observed that filling materials used in addition to fillers of original compound can also be used filling material within NR/SBR type elastomer-based rubber matrix.

Key Words : NR/SBR, elastomer, fillers, rubbers, mechanical properties.

Science Code : 916.1.117

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın gerçekleşmesinde değerli bilgileriyle beni yönlendiren, yardım ve desteğini esirgemeyen saygı değer danışmanım Prof. Dr. Mustafa YAŞAR bey'e tezimde çok değerli bilgilerini ve dökümanlarını benimle paylaşan, her ihtiyacım olduğunda zaman ayıran Yrd. Doç. Dr. Nurettin AKÇAKALE bey'e, akademik hayatımda bana yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Nizamettin KAHRAMAN ve Doç. Dr. Dursun ÖZYÜREK bey'e burada adlarını saymadığım bana her zaman yardımcı olmaya çalışan diğer hocalarıma,

Tez çalışmalarımı düzenli bir şekilde yapabilmem için YÖK kanununun 35. maddesine Karabük Üniversitesine görevlendirilmeme müsaade gösteren Şırnak Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Ali AKMAZ bey'e, çalışmalarına her yönüyle destek olan numunelerin üretilmesi ve testlerin yapılmasında emeği geçen Ali DERESoy bey'e, Abdülhak DERESoy bey'e, Hasan CERAN bey'e, Ömer PESTİL bey'e ve işyerlerindeki çalışanlarına,

Bu tez KBÜ-BAP-13/1-DR-003 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında Karabük Üniversitesi tarafından desteklenmiştir. Bu vesileyle Karabük Üniversitesi Rektörlüğüne, ayrıca, Doktora eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Mustafa BOZ' beye ve Enstitü Personeline, TASEV Laboratuar ve Teknik Hizmetler A.Ş Laboratuar sorumlusu Kimya Mühendisi Canan ÖRS hanımefendiye, PFI Ortadoğu Laboratuar sorumlusu Kimya Mühendisi Kadir BEKTAŞ bey'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında birçok kişi maddi veya manevi olarak benden yardımlarını esirgememişlerdir. Fakat maddi ve manevi yardımlarının dışında, çalışmam sırasında gece ve gündüz hep yanımda olan sıkıntılarımı, endişelerimi ve çalışmanın zorluklarını benimle aynı anda yaşamış ve paylaşmış canım aileme bu fedakârlıklarından ötürü sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	6
LİTERATÜR İNCELEMELERİ	6
BÖLÜM 3	13
POLİMERLER	13
3.1. TERMOPLASTİKLER.....	13
3.1.1. Amorf Termoplastikler.....	14
3.1.2. Kristal Termoplastikler.....	14
3.2. TERMOSETLER	15
3.3. ELASTOMERLER	15
3.4. KAUÇUKLAR.....	18
3.4.1. Kauçuk Türleri.....	19
3.4.1.1. Doğal Kauçuk (NR).....	19
3.4.1.2. Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR).....	22
3.4.1.3. İzopren Kauçuk (IR)	24
3.4.1.4. Neopren Kauçuk (CR)	24
3.4.1.5. Bütadien Kauçuk (BR).....	25

Sayfa

3.4.1.6. Etilen Propilen Kauçuk (EPM/EPDM).....	26
3.4.1.7. Bütil Kauçuk (IIR).....	28
3.4.1.8. Nitril Kauçuk (NBR)	29
3.4.1.9. Klorosülfon Polietilen Kauçuk (CSM)	29
3.4.1.10. Polisülfür Kauçuk (T).....	30
3.4.1.11. Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO).....	31
3.4.1.12. Poliüretan Kauçuk (AU).....	31
3.4.1.13. Silikon Kauçuk (Q).....	32
3.4.1.14. Termoplastik Elastomerler (TPE).....	32
3.4.1.15. Floroelastomerler (FKM).....	33
3.4.1.16. Akrilik Kauçuk	33
3.5. KARIŞIM HAZIRLAMA	34
3.6. DOLGU MALZEMELERİNİN TANIMLANMASI.....	35
3.6.1. Yoğunluk	36
3.6.2. Tane Boyutu	37
3.6.3. Yüzey Alanı.....	38
3.6.4. Yapı Özelliği	38
3.7. KAUÇUKLARDA KULLANILAN DOLGU MALZEMELERİ	38
3.7.1. Silikalar.....	39
3.7.2. Kalsiyum Karbonat (Kalsit)	40
3.7.3. Odun Külü (Meşe Ağacı)	41
3.7.4. Piriç Kabuğu (Çeltik)	41
3.7.5. Rejenere Kauçuk (Granül).....	42
3.7.6. Yüksek Fırın Baca Tozu	43
3.7.7. Karbon Siyahı	43
3.7.8. Silikatlar	44
3.7.8.1. Sodyum Alüminyum Silikatlar	44
3.7.8.2. Kalsiyum Silikatlar	44
3.7.9. Kaolen (Kaolin)	45
3.7.10. Kil	45
3.7.11. Talk.....	46
3.7.12. Beyaz Pigmentler ve Boyalar	46
3.8. KAUÇUKLARDA KULLANILAN KATKI MALZEMELERİ.....	46

	<u>Sayfa</u>
3.8.1. Plastikleştiriciler (Yumuşatıcılar)	47
3.8.2. Koruyucu Maddeler (Stabilizörler)	48
3.8.3. Yaşlanma Önleyiciler	48
3.8.4. Çinko Aktif.....	49
3.8.5. Stearik Asit (Stearin)	50
3.8.6. N-Cylonexyl 2 Benzothiazolesulpenamide (CZ)	50
3.8.7. Difenil Guanidin (DPG)	51
3.8.8. Dibenzothiazole Disulfide (DM).....	51
3.8.9. Polietilen Glikol (PEG 4000)	52
3.8.10. Kükürt.....	52
3.9. VULKANIZASYON (ÇAPRAZ BAĞLANMA)	52
3.9.1. Kükürtle Vulkanizasyon	53
3.9.2. Vulkanizasyon Mekanizması.....	54
3.9.3. Vulkanizasyon Kimyasalları	56
3.9.3.1. Aktivatörler	56
3.9.3.2. Geciktiriciler	57
3.9.3.3. Hızlandırıcılar	57
3.9.3.4. Şişiriciler (Gözenek Yapıcılar)	58
3.9.3.5. Koruyucular	58
3.9.3.6. Zararlı Bağ Önleyiciler	58
3.9.3.7. Ozondan Koruyucular	59
3.9.3.8. Reçineler	59
BÖLÜM 4	60
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
4.1. KULLANILAN MALZEMELER.....	60
4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Katkı Malzemeleri	60
4.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Dolgu Malzemeleri	61
4.2. DENEY NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI	61
4.3.1. Hamurun Ön Karışımında Hazırlanması (Banbury).....	64
4.3.2. Hamurun Açık Karıştırıcıda Son Karıştırma İşlemi	65
4.3.3. Vulkanizasyon İşlemi	66
4.3.4. Numune Kesme İşlemleri	67

	<u>Sayfa</u>
4.3.5. Katkı Malzemelerinin Karışıma İlave Edilmesi	68
4.4. DENEYSEL YÖNTEM	68
4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	69
4.4.2. Yoğunluk Ölçümleri	70
4.4.3. Sertlik Ölçümleri	71
4.4.4. Aşınma Testleri	71
4.4.5. Çekme ve Birim Uzama Testleri	72
4.4.6. Yırtılma Testleri	74
4.4.7. Ross-Flex Esnetme Testleri	75
4.4.8. Boyut Kararlılığı Testleri	77
4.4.9. Birim Fiyat Analizleri.....	78
BÖLÜM 5	79
DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	79
5.1. MEKANİK TEST SONUÇLARI.....	79
5.1.1. Yoğunluk Test Sonuçları	80
5.1.2. Sertlik Test Sonuçları	82
5.1.3. Aşınma Test Sonuçları	84
5.1.3.1. Karışımların Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi.....	86
5.1.3.2. Orijinal Karışımın Aşınma Yüzeyinin İncelenmesi.....	88
5.1.3.3. OK Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi.....	89
5.1.3.4. OP Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi	91
5.1.3.5. OR Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi	92
5.1.3.6. OY Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi.....	94
5.1.4. Kopma Dayanımı Test Sonuçları	95
5.1.4.1. Orijinal Karışımının Kopma Yüzeyinin İncelenmesi	97
5.1.4.2. OK Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi	98
5.1.4.3. OP Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi	100
5.1.4.4. OR Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi.....	101
5.1.4.5. OY Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi	103
5.1.5. Birim Uzama Test Sonuçları	104
5.1.6. Yırtılma Dayanımı Test Sonuçları.....	106
5.1.7. Ross-Flex Esnetme (Bükülme) Test Sonuçları.....	109

	<u>Sayfa</u>
5.1.8. Boyut Kararlılığı Test Sonuçları	111
5.2. KARIŞIMLARIN BİRİM FİYAT ANALİZİ	113
BÖLÜM 6	115
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	115
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	126

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Bir elastomerin çekme kuvveti sonucu düzenli bir sistem oluşturmaya başlamasının şematik görüntüsü	16
Şekil 3.2. Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu, Plastomerler, Elastomerler ve Duromerler.	17
Şekil 3.3. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi ve bazı polimerlerin ve elyafın gerilme- uzama grafiği.....	17
Şekil 3.4. Kauçuk ağacı ve lateks.....	20
Şekil 3.5. Doğal kauçuğun molekül yapısı.....	21
Şekil 3.6. Stiren bütadien kauçuğunun yapısı	22
Şekil 3.7. İzopren kauçuğun molekül yapısı	24
Şekil 3.8. Kloropren kauçuğun molekül yapısı	25
Şekil 3.9. Polibütadien kauçuğunun molekül yapısı	26
Şekil 3.10. EPM kauçuğunun molekül yapısı	27
Şekil 3.11. Etiliden norbornenin yapısı	27
Şekil 3.12. Etilen propilen dien kauçuğun yapısı	27
Şekil 3.13. Bütil kauçuğun molekül yapısı.....	28
Şekil 3.14. Nitril kauçuğunun molekül yapısı	29
Şekil 3.15. CSM kauçuğunun molekül yapısı	30
Şekil 3.16. Polisülfür kauçuğunun molekül yapısı	30
Şekil 3.17. Poliüretan kauçuğunun molekül yapısı	31
Şekil 3.18. Silikon kauçuğun molekül yapısı	32
Şekil 3.19. Floraelastomerlerin molekül yapısı.....	33
Şekil 3.20. Tane boyunun elastomer malzeme üzerine etkisi	37
Şekil 3.21. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki görevi.....	50
Şekil 3.22. CZ katkı maddesinin molekül yapısı.....	50
Şekil 3.23. DPG katkı maddesinin molekül yapısı.....	51
Şekil 3.24. DM katkı maddesinin molekül yapısı	51
Şekil 3.25. Kauçuk molekülleri ve kauçuk moleküllerinin kükürt ile yaptıkları çapraz bağlar	53
Şekil 3.26. Vulkanizasyonun şematik gösterimi	55

Sayfa

Şekil 3.27. Kükürdün NR, NBR, SBR tipi elastomerlerdeki çözünürlüğü	56
Şekil 4.1. Banbury tipi iç karıştırıcının genel görünümü.	64
Şekil 4.2. Son karıştırma işleminin yapıldığı açık karıştırıcı	65
Şekil 4.3. Vulkanizasyon işleminin yapıldığı Hidroliksan marka pres	66
Şekil 4.4. Deney numunelerinin hazırlanmasında kullanılan kesme presini.....	67
Şekil 4.5. Kesme presinde hazırlanan deney numuneleri.....	67
Şekil 4.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan hassas terazi.....	68
Şekil 4.7. Quorum marka Q 150R ES model kaplama cihazı	69
Şekil 4.8. Taramalı elektron mikroskop cihazı.....	69
Şekil 4.9. Yoğunluk ölçümünde kullanılan deney düzeneği	70
Şekil 4.10. Sertlik ölçümünde kullanılan durometre	71
Şekil 4.11. Deneysel çalışmalarda kullanılan aşınma cihazı.....	72
Şekil 4.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan çekme cihazı.....	73
Şekil 4.13. ISO 37 standardına uygun çekme deney numunesi	73
Şekil 4.14. TS 4698 ISO 34-1'e uygun yırtılma deney numunesi.....	74
Şekil 4.15. Deneysel çalışmalarda kullanılan yırtılma deney düzeneği	75
Şekil 4.16. Ross-Flex esnetme test numunelerinin görüntüsü.....	76
Şekil 4.17. Ross-Flex esnetme cihazı, Numunelerin cihaza bağlanma şekli.....	77
Şekil 4.18. Heraeus marka Etüv fırını, Etüv fırınına yerleştirilmiş numunelerin görüntüsü	77
Şekil 5.1. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların yoğunluk test sonuçları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu	81
Şekil 5.2. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların setlik test sonuçları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu.....	83
Şekil 5.3. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların aşınma testi sonuçları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu.....	85
Şekil 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan orijinal ve yeni dolgulu karışımların aşınma yüzeyi SEM görüntüleri; O, OK, OP, OR, OY.....	86
Şekil 5.5. Orijinal karışımın aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü	88
Şekil 5.6. OK karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, OK1, OK2, OK3, OK4	90
Şekil 5.7. OP karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, OP1, OP2, OP3, OP4.....	91

Şekil 5.8. OR karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, OR1, OR2, OR3, OR4.....	93
Şekil 5.9. OY karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, OY1, OY2, OY3, OY4	94
Şekil 5.10. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların kopma dayanımları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu	96
Şekil 5.11. Orijinal karışımın kopma yüzeyi SEM görüntüsü.....	98
Şekil 5.12. OK karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, OK1, OK2, OK3, OK4	99
Şekil 5.13. OP karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, OP1, OP2, OP3, OP4.....	100
Şekil 5.14. OR karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, OR1, OR2, OR3, OR4.....	102
Şekil 5.15. OY karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, OY1, OY2, OY3, OY4	103
Şekil 5.16. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların birim uzama test sonuçları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu	105
Şekil 5.17. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların yırtılma test sonuçları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu	107
Şekil 5.18. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların boyut kararlılığı test sonuçları, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu	112

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Kauçukların belli başlı kullanım alanları.....	19
Çizelge 3.2. Kauçuk bileşiminde olması gereken ideal oranlar	35
Çizelge 3.3. Kauçuklarda kullanılan bazı malzelerinin yoğunlukları	36
Çizelge 3.4. Odun külünün kimyasal bileşimi	41
Çizelge 3.5. Pirinç kabuğunun kimyasal bileşimi	42
Çizelge 3.6. Rejenere kauçuğun kimyasal bileşimi	42
Çizelge 3.7. Yüksek fırın baca tozunun kimyasal bileşimi	43
Çizelge 3.8. Yumuşatıcıların kauçuk karışımlarına etkisi	47
Çizelge 3.9. Vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları	55
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan katkı malzemeleri ve özellikleri.....	60
Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan, dolgu malzemelerinin teknik özellikleri	61
Çizelge 4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımlar ve ilave edilen dolgu malzemelerinin miktarları	63
Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımların EDS analizi.....	87
Çizelge 5.2. Karışımların Ross-Flex esnetme test sonuçları.....	110
Çizelge 5.3. Karışımların birim fiyatları	114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Å	: Angström
A _o	: Başlangıç kesiti (mm ²)
Al	: Alüminyum
C	: Karbon
CaCO ₃	: Kalsiyum Karbonat (Kalsit)
D	: Yoğunluk (g/cm ³)
d	: Numune yoğunluğu(g/cm ³)
d _s	: Saf suyun yoğunluğu (g/cm ³)
F	: Yırtılma kuvveti (N) (Kg)
F _{max}	: Uygulanan en yüksek kuvvet (N)
L	: % Uzama miktarı
L _o	: İlk boy (mm)
L _s	: Son boy (mm)
m ₁	: Malzemenin havadaki ağırlığı (g)
m ₂	: Malzemenin sudaki ağırlığı (g)
Mg	: Magnezyum
S	: Kükürt
SiO ₂	: Silika (Silisyum dioksit)
Zn	: Çinko
T	: Deneysel numunesinin ortalama değer kalınlığı (mm)
T _s	: Yırtılma dayanımı (N/mm) (Kg/mm)
Δ	: Kopma uzaması
ΔV _{rel}	: Bağlı hacim kaybı (Aşınma miktarı) (mm ³)
Δm _t	: Deneysel kauçuğu parçasının kütle kaybı (mg)
Δρ _t	: Deneysel kauçuğunun yoğunluğu (mg/mm ³)
Δm _r	: Standart referans kauçuğu deneysel parçasının kütle kaybı (mg)
1 MPa	: 10,1975 kg/cm ²

σ_{\max} : Kopma dayanımı (MPa)

KISALTMALAR

AU	: Poliüretan Rubber (Poliüretan Kauçuk)
BSH	: Benzosulfohidrazid
BR	: Butadien Rubber (Butadien Kauçuk)
CR	: Cloropren Rubber (Kloropren Kauçuk)
CZ	: N-Cylonexyl 2 Benzothiazol Esulpenamide
DAB	: Diazoaminobenzen
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DG	: Difenil Guanidin
EPDM	: Etilen Propilen
IIR	: Bütil Kauçuklar
IR	: İsoopren Rubber (İsoopren Kauçuklar)
ISO	: International Organization for Standardization
MBT	: Merkaptobenzotiyazol
MBTS	: Benzotiyazildisülfid
Mc	: Molekül Ağırlığı
MPa	: Mega Paskal
nm	: Nanometre
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
NBR	: Akrlonitril-Butadien Rubber (Akrlonitril-Butadien Kauçuk)
O	: Orijinal Karışım
OK	: Odun Külü İlaveli Karışım
OP	: Pirinç Kabuğu İlaveli Karışım
OR	: Rejenere Kauçuk İlaveli Karışım
OY	: Yüksek Fırın Baca Tozu İlaveli Karışım
Pa	: Paskal
PEG 4000	: Polietilen Glikol
Phr	: % karışım oranı
RSS	: Ribbed Smoked Sheet (Dumanla Tütsülenmiş Kauçuk)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Butadien Kauçuk)

SBS	: Styrene Butadiene Styrene Kopolimeri (Termokauçuklar)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SMR	: Standart Malezya Kauçuğu
SIR	: Standart Endonezya Kauçuğu
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TH	: Thiruan
TPE	: Termoplastik Elastomerler
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TPR	: Termoplastik Rubber (Termoplastik Kauçuk)
TR	: Termorubber
TR _s	: Termoplastik
Q	: Silikon Kauçuk
µm	: Mikron

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerlerin fiziksel özellikleri, molekül ağırlıkları ile ilişkilidir. Bu nedenle polimer esaslı malzemeler, beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için, belirli bir molekül ağırlığına sahip olmalıdır. Polimer malzemeler fiziksel özelliklerine bağlı olarak termosetler, termoplastikler, elastomerler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Elastomerler, kendilerine özgü üstün özelliklerinden ve düşük sıcaklıklarda kolay şekil almaları nedeniyle, geniş bir kullanım alanına sahiptirler (Akçakale, 2008). Otomotiv, havacılık, makine ve ayakkabı taban sektörü başta olmak üzere endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadırlar. Üretilecek elastomer ürünün gerektirdiği özelliklere sahip olabilmesi için, hamur hazırlama işlemi sırasında bazı katkı veya dolgu malzemeleri ilave edilmektedir. Bu dolgu ve katkı malzemeleri son ürünün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini geliştirmektedir.

Uygulama alanlarında çeşitli sebeplerden dolayı çatlama, yırtılma, kopma ve aşınma gibi meydana gelen elastomer hatalarının giderilmesi, kaliteli ve ekonomik elastomer malzemelerin üretilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin otomotiv sektöründe, hava araçlarında, farklı üretim sektörlerinde, hareketli veya sabit nesnelere dışarıdan gelmesi muhtemel zararların en aza indirilmesi için sürekli çalışma yapılmaktadır. Dolgu ve katkı malzemelerinin fonksiyonu, oluşması muhtemel bu hataları minimize etmektir. Sadece maliyeti düşürmek, bir malzemenin dolgu malzemesi olarak kullanılması için yeterli değildir. Bunun için de kullanılacak dolguların özellikleri (kimyasal yapısı ve tane büyüklüğü) kauçuğun yapısına uygun olmalıdır.

Kauçuk türü malzemelerin mekanik özelliklerinin incelenmesi konusunda ilk çalışma 18.yy başlarında Gough tarafından 1805 yılında yapılmıştır (Moya, 2014).

Yapılan alışmalar günümüzde hala devam etmektedir. Özellikle Manchester’da kauçuk mekaniği ve termoelastisitesi üzerine uzun yıllar boyunca sürdürülen ve halen de devam etmekte olan bilimsel çalışmalar bu alandaki gelişmelerin temelini teşkil etmektedir.

Gough’nun yaptığı çalışmada vulkanize edilmemiş doğal kauçuk araştırılmıştır. Kauçuk malzemenin çekme sırasında ısındığını ve serbest bırakıldığında ise soğuduğu, sabit yük altında malzeme ısıtıldığında boyunun kısaldığını ve kauçuk numune soğuk su içerisinde çekme deneyine tabi tutulduğunda ise, kauçuğun elastikiyetini kaybettiği ve bağıl yoğunluğun arttığı belirlenmiştir (Vahapoğlu, 2006).

Gough’tan yaklaşık yarım yüzyıl sonra Joule (1859), Gough’un deneylerini tekrar etmiştir. Fakat Joule deneylerinde kauçuk numunesi olarak, Goodyear’ın 1839 yılındaki araştırmasında kullandığı, vulkanize edilmiş kauçuk numuneleri kullanarak kristalizasyonunu önlediğini belirlemiştir. Joule, Kelvin’in (1857) termodinamiğin ikinci kanununu kullanarak elde ettiği, katıların tek eksenli çekmedeki termodinamik bağıntısını test etmeyi amaçlamıştır. Joule alışmasında Gough’un deneylerini doğrulamıştır. Çok küçük uzamalar haricinde, kauçuk numunenin sabit basınç ve sabit numune uzunluğunun (tek eksenli deformasyona tabi tutulması durumunda uygulanan kuvvetin etkisiyle) artan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Ayrıca Joule, kauçuğun termoelastik özelliğinin diğer tipik katılardan çok farklı olduğunu ve termodinamik olarak (kauçuğun çekme işlemine tabi tutulmasının) gazların sıkıştırılması ile benzer olduğunu vurgulamıştır (Vahapoğlu, 2006a).

Ülkemizde polimer malzeme üretimi son yıllarda önemli büyümeler göstermiş ve imalat sanayiinde önemli bir yer tutmuştur. Son yıllarda, en gelişmiş ülkeler dhil olmak üzere, birçok ülkeye büyük ihracatlar yapılmaktadır. Ülkemizin bu büyük başarısı ile dünyadaki pazar payı her geengn gelişmektedir. Ham kauçuk malzemelerin, katkı ve dolgu maddelerinin ithalatıda buna bağlı olarak artmaktadır. Diğer bir konu da, tüm dünyada son yıllarda evre kirliliğine sebep olan atıkların geri kazanımı, bu atıklardan tekrar kullanılacak faydalı bir malzeme elde edilmesi, atıkların tekrar işlenmesi ve hayata kazandırılması oldukça önemlidir. Çünkü

atıkların geri dönüşümü, çevre bilincinin oluşmasına ve bu konuyla ilgili yaptırımların artmasına neden olmaktadır.

Günümüzde ise polimer sanayi birçok endüstri alanı ilgilendirdiğinden dolayı son teknolojik gelişmeler bu sektörü yakından ilgilendirmektedir. Dolgu malzemeleri de polimer sektöründeki gelişmelerin en önemlisidir. NR/SBR’de kullanılan dolgu malzemelerinin teknik özellikleri olarak çekme, basma ve kesme gerilmelerini karşılayabilme özelliği, sertliği, sünekliği, esnetme, aşınma direnci, yoğunluğu, kopma mukavemeti ile boyut kararlılığı gibi özellikler sıralanabilmektedir. Elastomer malzemelerin üretiminde taşıyacakları yüke, kullanım yerlerine, çalışma sıcaklıklarına bağlı olarak birçok karışımlar tasarlanmıştır. Elastomer esaslı bir malzeme tasarlanırken, kauçuk karışımından istenilen mekanik özellikleri göstermesi için, en doğru seçim yapılmalıdır. Elastomerler kullanıldığı sektörün standartlarına uygun şekilde üretilmelidir.

Teknolojik gelişmelerle birlikte, malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artarak devam etmektedir. Bütün endüstriyel alanlarda üreticiler, üstün özelliklere sahip hafif, dayanımı yüksek, şekillendirme kabiliyeti ve şekillendirme sonrası yüksek dayanıma sahip malzeme kullanımına yönelmektedir. Özellikle havacılık, otomobil ve ayakkabı taban sektöründe hafif, esnek, yırtılma ve kopma dayanımı yüksek, birkaç özelliği bir arada bulunduran, malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmanın amacı çevre kirliliğine yol açan atık durumdaki odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozunun heba olup giden, bir geri dönüşüm malzemesi olduğunu göstermek ve ekonomiye dönmesini sağlamaktır. Kâğıt yapımı için ağaçlar kesiliyor, cam yapmak için taş ve kum kullanılıyor, ayakkabı tabanı ya da araç lastikleri üretimi için yine doğal kaynaklardan faydalanılıyor. Tabii kaynaklarımızın sonsuz olmadığını her üretim sonucu tabii kaynaklarımızın azaldığını ve bilinçsizce kullanıldığı takdirde bir gün doğal kaynaklarımıza elveda diyeceğimizi unutmamalıyız. Bu sebepten kullanılan dolgu malzemesinin doğadan arındırılması ve ekonomiye kazandırılması önemli bir durumdur. Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran özelliği odun külü, yüksek fırın

baca tozunun dünya literatüründe yer almamasıdır. Kullanılan dolgulardan rejenere kauçuğun ve pirinç kabuğu dışında kalan dolgular elastomer malzemelerde ilk defa dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Çevre kirliliğine sebep olan odun külü, pirinç kabuğu, yüksek fırın baca tozu ve çok ciddi depo hacimleri oluşturan ve atık kauçuğun (rejenere) bu çalışmada kullanılması; (bu tür atıkların geri dönüşüm çalışmalarının yapılması adına) çok önemlidir.

Bu çalışmada, NR/SBR kauçuk matris içerisine belirli oranlarda ve bir birinden farklı organik ve inorganik dolguların mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda yoğunluk testi TS 2827 ve ISO 2781, sertlik testi TS EN ISO 868, aşınma testi ISO 4649, çekme testi TS ISO 37, yırtılma testi ISO 34-1, esnetme testi TS ISO 5423 ve boyut kararlılık testi TS EN 12772 standartlarına göre yapılmıştır. Elastomer malzemelerin kullanım alanlarının geniş olmasından dolayı yapılan çalışmalarda akkabı tabanı sektöründe kullanılan standartlar esas alınmıştır.

Deneysel çalışmalarda NR/SBR elastomer esaslı kauçuklarda, farklı (odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu) dolgu malzemelerinin ve oranlarının (% 10, % 20, % 30, % 40) mekanik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sertlik ölçümü, aşınma, yoğunluk, esnetme, kopma dayanımı, birim uzama, yırtılma dayanımını, boyut kararlılığı deneylerini ve mikroyapı çalışmalarıyla karakterize edilmiştir.

Bu tez çalışması, genel olarak giriş, literatür taraması, polimer malzemeler, deneysel çalışmalar, deneysel sonuçlar ve tartışma, sonuçlar ve öneriler olmak üzere 6 ana bölümden oluşmaktadır.

Altı bölümden oluşan bu çalışmanın birinci bölümünde çalışmanın amacı, yapılacak deneyler ve atık maddelerin geri dönüşüm özelliği incelenmiştir.

İkinci bölüm; doğal kauçuk, sentetik kauçuklar ve dolguları üzerine daha önceden yapılmış çalışmaları incelemektedir.

Üçüncü bölüm; elastomer malzemelerin çeşitleri, kauçuk çeşitleri, kauçuk malzemede kullanılan dolgular, bir dolgu malzemesinde aranan özellikler, elastomer malzeme üretiminde kullanılan malzemeleri kapsamaktadır. Genel olarak kauçuk çeşitleri, molekül yapıları, kullanım alanları, karışım hazırlama ve vulkanizasyon işlemleri incelenmiştir.

Dördüncü bölüm; çalışmada kullanılan elastomer malzemelerin üretim şartları, kullanılan malzemelerin teknik özellikleri, üretilen elastomer esaslı kauçuk numunelere uygulanan testler, kullanılan test cihazları, çalışma prensipleri ve hangi standarda göre yapıldığı belirtilmektedir.

Beşinci bölüm; deneysel çalışmalar ve test yöntemleri belirtilmiştir.

Altıncı bölüm ise; test sonuçlarını, maliyet analizlerini, farklı karışımların birbirleriyle karşılaştırılmasını, sonuçlar ve öneriler kısmını içermektedir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR İNCELEMELERİ

Doğal kauçuk (NR), mükemmel fiziksel özellikleri nedeniyle (yüksek mekanik mukavemet, düşük ısıda vulkanizasyon, mükemmel esneklik, darbe ve yırtılma direnci), çok tercih edilen bir malzemedir. Bununla birlikte NR'nin bazı dezavantajları da vardır, (örneğin, doymamış hidrokarbon zinciri yapısı ve polar olmayan karakteri, kimyasallar ve çözücüler (ozon ve oksijen) düşük alev direnci gibi). Özel durumlar ve özel üretimler hariç sentetik kauçuklarla birlikte kullanılmaktadır.

Literatür çalışmalarında mika tozu, wollastonit, cam küre, cam elyafı, nanokil, kalsiyum karbonat, talk, karbon siyahı gibi, birçok malzeme dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Dolgu malzemelerinin maliyetinin yüksek olması nedeniyle, daha düşük maliyetli malzemelerin bulunması için çalışmalar devam etmektedir. Buna rağmen dolgu malzemesi olarak, odun külü ve yüksek fırın baca tozu ile ilgili yapılmış bir çalışmaya rastlanamamıştır. Pirinç kabuğu ve rejenere kauçukla ilgili ise sınırlı sayıda çalışmanın olduğu görülmektedir.

Ge vd., EPDM ve organik bentonit bileşiminin üretiminde hidroklorik asidin geliştirilmiş bentonit ve son ürüne etkisini incelemişler. EPDM kauçukta hidroklorik asit konsantrasyonunun fiziksel özellikler üzerine önemli bir etkisi olduğu belirtilmektedir. EPDM kauçuğunda en iyi sonucun dolgu olarak kullanılan bentonitin % 20 oranında kullanıldığında en iyi sonucu verdiği belirtilmiştir. Yapılan çalışmada, malzemenin 1,9 MPa olan çekme mukavemetinin 4,9 MPa'a, birim uzamasının ise % 300'den % 500'e çıktığını gözlemlemişlerdir (Ge, 2014).

Ahmed vd., tarafından doğal kauçuk takviyeli (NR) hibrid kompozitler oluşturmak için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada mekanik özellikleri geliştirmek

için üç farklı kimyasal karışım oluşturulmuştur. Dolgu malzemesi olarak mermer çamuru, mermer çamuru ile birlikte silika ve pirinç kabuğundan elde edilmiş silika kullanmışlardır. Silikanın ve pirinç kabuğundan elde edilen silikanın mekanik özellikleri arttırdığı belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanılan dolgular, vulkanizasyon süresini düşürmüş ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırmıştır (Ahmed, 2014).

Tangudom vd., tarafından yapılan bir çalışmada NR içerisine silika ve SBR ilave edilerek 3 farklı ana karışım oluşturulmuştur. Oluşturulan bu karışımlarda silikanın aşınma ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir. NR karışımında silika miktarı artıkça mekanik özelliklerin düştüğü, NR/SBR karışımında ve SBR karışımlarında silikanın mekanik özellikleri yükseldiği sonucuna varılmıştır. Üç ana matriste de silika yoğunluğunun artması sonucunda, aşınma direncini düşüreceği belirtilmektedir (Tangudom, 2014).

Prasertsri vd., NR/SBR karışım oranlarını ve bu karışımlara silika (SiO_2) maddelerinin T_g geçiş sıcaklığına etkisini incelemişlerdir. T_g geçiş sıcaklığının en yüksek elde edilen karışımların NR/SBR kauçuklarının eşit miktarlarda katıldığı karışımlardır. Silika % ağırlık oranı arttıkça, T_g geçiş sıcaklığında artış olduğunu gözlemlenmiştir (Prasertsri, 2013).

Ahmadi ve Shojaei, NR/SBR kauçuk matris içerisine karbon siyahı ve karboksillenmiş nanotüp dolguların (% 10 ağırlık) kimyasal yapısını incelemişlerdir. NR/SBR karışımına ilave edilen karbon siyahının çapraz bağ oranını, kinetik tork gücünü ve vulkanizasyon süresini artırdığını gözlemlemişler. Aynı zamanda kullanılan karboksillenmiş nanotüpün dolgularınızda pişirme süresini ve kür süresini azalttığını belirlemişlerdir. Karboksillenmiş nanotüp dolgu miktarlarının artması ile malzemenin mekanik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir (Ahmedi and Shojaei, 2013).

Rajasekar vd., uyumlulaştırılabilir çift dolgu sistemi içeren SBR ve EPR nanokompozitleri incelemişlerdir. SBR ve EPR matrisleri içerisine medifiye edilmiş organik nanokil ilave edilmiştir. Her iki karışımda da nanokilin mukavemeti artırıcı bir özelliği olduğunu belirlenmiştir. Karbon siyahı ve kil aynı anda kullanıldığında

(çift dolgulu olduğunda), karbon siyahının da etkisiyle vulkanizasyon süresi düşerek, kopma mukavemetinin arttığı görülmüştür. En iyi kopma mukavemeti (16 MPa) SBR kauçuğuna % 40 oranında karbon siyahı % 10 oranında nanokil katıldığı karışımlarda gözlemlenmiştir. Bu nedenle, iki dolgu malzemesi kullanıldığında, malzeme vulkanizasyon süresinin düştüğünü ve kopma mukavemetinin arttığını belirtmişlerdir (Rajasekar, 2012).

Low ve Teo, SBR, EPDM ve Neopren içerikli karışımlara % 50 oranında ilave edilen karbon siyahının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda karbon siyahının mekanik özellikleri arttırdığını belirtmişlerdir. SBR içeren karışımlarda karbon siyahının, sertliği 60 Shore A'dan, 73,8 Shore A'ya, EPDM kauçuğun da 28 Shore A'dan, 45 Shore A'ya, Neopren kauçuğunda ise sertliği 33 Shore A'dan 55 Shore A'ya yükseldiğini göstermişlerdir. SBR kauçuğunun 2,9 kN/m olan yırtılma dayanımını 8,3 kN/m'ye, EPDM kauçuğun 0,6 kN/m olan yırtılma dayanımını ise 3 kN/m'ye ve son olarak ta Neopren kauçuğunun yırtılma dayanımını 3,2 kN/m olan yırtılma dayanımını neredeyse 3 katı artırarak 9,4 kN/m kadar arttığını belirtilmektedir. Sonuç olarak karbon siyahının, bu kauçuklarda önemli bir dolgu malzemesi olduğu belirtilmiştir (Low and Teo, 2012).

Attharangsana vd., yaptıkları bir çalışmada, doğal kauçuk içerisine farklı oranlarda (0/30, 5/25, 10/20, 20/10 ve 30/0) karbon siyahı ve pirinç kabuğu tozunu dolgu malzemesi olarak kullanmışlardır. Bu malzemelerin yorulmaya etkisi incelenmiştir. Doğal kauçuk içerisinde, karbon siyahının artmasıyla birlikte vulkanizasyon süresinde azalma, yorulma ömründe, kopma mukavemetinde ise artış olduğu gözlemlenmiştir. Tam yapışma sağlamadığı için pirinç kabuğu tozunun sertliğin dışında mekanik özelliklere fazla etki etmemiştir (Attharangsana, 2012).

Mohan vd., NR/SBR kauçuk yapısına nanokil dolgusu ilave ederek mekanik ve termal özelliklere etkisini incelemişlerdir. Nanokilin (% ağırlık) oranı arttıkça sertliğin bir miktar arttığını, soğuk yırtılma dayanımının ise düştüğünü gözlemlenmiştir (Mohan, 2011).

Suphadon ve Busfield, isli silika dolgulu kauçuk özellikleri üzerinde, silanın etkisini incelemişlerdir. İslı silikanın, SBR karışımında yoğunluğunun artması mukavemeti ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığını belirtmişlerdir. Bu karışıma % 2 oranında bağlayıcı ilave edildiğinde malzeme yırtılma ve kopma mukavemetlerinin maksimum olduğu, bağlayıcı oranı arttıkçada (% 5 ve % 10) kopma ve yırtılma mukavemetlerinin giderek düştüğünü belirtmişlerdir. Silanın, silikayla birlikte % 2 oranında kullanılması, hatta gerekliyse kükürt ile birlikte kullanılabileceği belirtilmiştir (Suphadon and Busfield, 2011).

Ismail vd., doğal kauçuk (NR), epoksitli doğal kauçuk (ENR) ve stiren-butadien kauçuk (SBR) karışımlarına çitosan ve kitosan dolgulularının mekanik ve morfolojik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Kitosan miktarının artmasıyla vulkanizasyon süresinin azaldığı, birim uzama ve çekme mukavemetinin ise arttığı gözlenmiştir. Çitosan ilave edildiğinde ise vulkanizasyon süresinin arttığı, birim uzama ve çekme özelliklerinde ise bir azalma olduğu belirlenmiştir. En fazla azalmanın SBR karışımında olduğunu gözlenmiştir (Ismail, 2011).

Nashar vd., yaptıkları bir çalışmada, karbon siyahının yerine, modifiye edilmiş fosfat kullanmışlardır. Böylece mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve vulkanizasyon sürelerinin azaldığını belirtmişlerdir (Nashar, 2010).

Akçakale, yaptığı bir çalışmada, NR/SBR elastomer esaslı taban malzemelerinde geleneksel dolgu malzemelerinin yerine, farklı dolgu maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada karbon siyahının yanında, alternatif dolgu malzemesi olarak cam küre, cam elyafı, mika tozu, salpa tozu ve wollastonit kullanılmıştır. Bu dolgu malzemelerinin mekanik özelliklere etkileri ve maliyet analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, bütün malzemelerde yoğunluk değerlerinin istenen kriteri karşıladığı görülmüştür. Sertlik ölçümleri sonucunda kullanılan dolgu malzemelerinin, bütün malzemelerde sertlik değerlerini arttırdığı belirlenmiştir. Kauçuk türü malzemelerde (ayakkabı tabanı) TS-EN 12770'a göre aşınma deneyleri sonucunda, istenen maksimum aşınma miktarının ve kopma dayanımının standart değerlerin üzerinde bir iyileşme sağladığı belirlenmiştir (Akçakale, 2008).

Çamkerten yaptığı bir çalışmada, hazırlanan kompozit malzemelerin karakterizasyon aşamasında, polistirenin molekül ağırlığı ve bunun mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda artan silika oranının, kompozit malzemelerin sertlik ve mekanik dayanımlarını arttırdığı, ayrıca polistirenin kırılma özelliğini de arttırdığını belirlemiştir (Çamkerten, 2008).

Katkisis vd., yaptıkları çalışmada, SiO₂ ilaveli PMMA karışımının termal kararlılığını incelemiştir. Uzun sürelerde karışımın termal kararlılığının, erime sıcaklığına, SiO₂ taneciklerinin boyutuna ve katkı maddesinin hacim oranına bağlı olduğunu belirlemiştir. Yüksek sıcaklıktaki ve geniş yüzey alanlı silika parçacık kompozitlerinin davranışlarının dolgu ilavesiz kauçuklarda önemli ölçüde farklılık gösterdiği ifade edilmiştir (Katkisis, 2007).

Bağcı yaptığı çalışmada, epoksi reçinesi ile nanokompozit malzeme sentezlemiştir. Çalışmada matris olarak epoksi reçine, dolgu olarak silika ve modifiye edici olarak polieter polioller kullanılmıştır. Çalışmada, bisfenol-A yapısındaki reçine, farklı oranlarda (kütlece % 1, % 3, % 5, % 7) silika ile karıştırılmıştır. Ayrıca bu karışımların her birine (kütlece % 1, % 3, % 5) polieter polioller eklenerek, nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, eğilme dayanımı ve eğilme uzamasının, silika miktarının artışına bağlı olarak arttığı, eğilme modül değerinin ise silika oranı arttıkça azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca artan silika miktarına bağlı olarak eğilme ve çekme uzaması değerlerinin arttığı da görülmüştür. TGA ve DSC sonuçlarına göre, silika miktarındaki artışla T_g sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir (Bağcı, 2006).

Vahapoğlu, deformasyonla kristalize olmayan stiren-bütadien kauçuğu (SBR) ve nitril-bütadien kauçuğu (NBR) ile deformasyonla kristalize olabilen doğal kauçuğun (NR), inelastik özelliklerinden gerilme gevşemesi, kalıcı deformasyon, şekil değiştirme hızı ve histerezisin bu kauçukların gerilme şekil değiştirme davranışına etkilerini deneysel olarak incelemiştir. Ön deformasyon şartları uygulanmaması durumunda SBR, NBR ve NR kauçuk malzemelerinde gerilme-uzama miktarı hem yüklemeye, hem de yükün boşaltılması sırasında şekil değiştirme hızına bağlı olduğu belirtilmektedir (Vahapoğlu, 2006a).

Sumaila vd., poliüretan malzemeye % 2-% 10 arasında yerfistığı kabuğu tozu (odun selülozu) ilave ederek, malzemenin çekme, basma ve darbe dayanımları incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, dolgu miktarı artıkça, çekme dayanımının arttığı belirlenmiştir. Darbe dayanımı üzerinde ise dolgu malzemelerinin, olumsuz bir etki yaptığını ifade etmişlerdir. Basma dayanımında ise en iyi sonuçlar, % 4 dolgulu malzemelerde çıkarken en düşük sonuçlar ise % 8 dolgulu malzemelerde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, poliüretan malzemelerinde yerfistığı kabuğunun dolgu malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Sumaila, 2006).

Ichazo vd., yaptıkları çalışmada, NR içerikli karışımda ahşap tozunun reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar karbon siyahı ilave edilerek elde edilen sonuçlarla karşılaştırmışlardır. Çalışma kapsamında NR’de dolgu malzemesi olarak % 15–30 ahşap tozu kullanılmıştır. Tane büyüklüğü 250–300 µm olan malzemelerin yaşlandırma özelliklerini değiştirmediği ve kopma dayanımını ise arttırdığı, belirlenmiş ahşap tozunun NR içerikli karışımlarda mukavemetlendirici bir dolgu maddesi olarak kullanılabildiğini belirtmişlerdir (Ichazo, 2005).

Siriwardena vd., yaptıkları bir çalışmada, poliprobilen/etilen-propilen-dien terpolimer/beyaz pirinç kabuğu tozu ve termoplastik elastomer üçlü karışımları incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, PP/EPDM/Beyaz pirinç kabuğu kauçukta ürün deformasyonunu azalttığı tespit etmişlerdir. Ayrıca malzeme viskozitesini ve erime viskozitesini artırdığını % 4 lük bir dolgu karışımda düzgün yüzeyler elde edildiğini belirlemişlerdir (Siriwardena, 2001).

Şahin yaptığı bir çalışmada öğütölmüş atık kauçukla (Rejenere kauçuk) beraber kullanılan karbon siyahının (belli oranlarda yer değiştirdiğı kompozitlerin), sadece karbon siyah içeren karışımlara göre daha üstün reolojik dinamik ve mekanik özelliklere sahip olduğunu belirtmiştir (Şahin, 2001).

Jolene vd., ayakkabı tabanı malzemelerindeki mineral dolguların reolojik davranışları ile ilgili çalışmada, SBS blok kopolimerinde kalsiyumkarbonat (CaCO₃)

yerine % 10 mika tozu veya % 10 cam küre kullanarak, malzemenin mekanik özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. En iyi kopma dayanımının 5,8 MPa ile cam küre dolgulu malzemede, sonra 5,46 MPa kalsiyum karbonat (CaCO_3) dolgulu ve 5,41 MPa mika tozu dolgulu karışımda olduğunu ifade etmektedirler. Birim uzama teslerinde ise cam küre dolgulu karışımda 630, kalsiyum karbonat dolgulu karışımda 685, mika tozu dolgulu karışımda ise 650 değerlerini tespit edilmiştir. SBS kopolimer karışımlarının sertlikleri ise her üç malzeme içinde 62 Shore A olarak tespit edilmiştir. Aşınma miktarları sırası ile cam küre dolgulu malzemede 273 mm^3 , (CaCO_3) dolgulu malzemede 307 mm^3 , mika tozu dolgulu karışımda ise 378 mm^3 olarak belirlenmiştir. Yırtılma dayanımları ise, cam küre dolgulu karışımda 25 N/m, (CaCO_3) dolgulu karışımda 23 N/m, mika tozu dolgulu karışımda ise 24 N/m olarak ifade edilmiştir (Jolene, 2000).

Savaşçı ve ark., yaptıkları çalışmada, elastomerlerde dolgu maddelerinin kullanılmasında, aranılan özellikler için bükülebilme özelliğini, kopma dayanımını, sertliğin artması ile birlikte malzeme maliyetini azaltması gerektiğini ifade etmişlerdir (Savaşçı, 1998).

BÖLÜM 3

POLİMERLER

Monomerik yapı taşları, polimerizasyon adı verilen işlemle kimyasal olarak bağlanmaktadır (Schweitzer, 2006). Polimerizasyon işlemi ilave veya biriktirme reaksiyonlarını içerebilir (Marşoğlu, 1986). Adisyon polimerizasyonunda, zincir reaksiyonu gelişen moleküle, yeni monomer birimleri eklenmektedir. Her yeni birim, bir sonraki parça için aktif bölge oluşturmaktadır. Etilen gazının polimerizasyonu buna tipik bir örnektir (Schweitzer, 2006). Polimerler, termoplastikler, termosetler ve kauçuklar olarak üç genel başlık altında sınıflandırılmaktadır (Schweitzer, 2006).

3.1. TERMOPLASTİKLER

Termoplastikler, camsı geçiş sıcaklığı olarak adlandırılan kritik sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda, ısı ve basınç etkisi ile kolayca şekillendirilebilen uzun lineer zincirli moleküllerdir. Camsı geçiş sıcaklığı, çoğu polimer için oda sıcaklığı üzerindedir. Bu nedenle, bu polimerler oda sıcaklığında rijt ve yeniden ısıtılarak şekillendirilebilir (Schweitzer, 2006).

Malzeme ısıtıldığında, moleküler arası bağlar zayıflar. Bu nedenle yumuşak ve esnek hale gelirler. Yüksek sıcaklıklara eriştiklerinde ise artık viskoz eriyiktir. Soğutulduğunda ise, tekrar katılarak setleşirler. Bu, ısı ile yumuşatma ve soğuyarak katılma işlemi, çok defa tekrarlanabilmektedir. Bu durum termoplastik malzemeler için önemli avantajdır (Kurtman ve Göktaş, 2006).

Termoplastikler, lineer (doğrusal) moleküllere sahiptirler. Lineer moleküllerde zinciri oluşturan ünitelerin arasında, çok kuvvetli kovalent bağlar bulunmaktadır.

Moleküller arasında ise, fiziksel bir bağ bulunmamaktadır. Molekülleri bir arada tutan, zayıf elektrostatik çekme kuvvetleridir. Bu moleküller arası zayıf elektrostatik çekme kuvvetleri zincirlerin birbirine göre hareketlerini engelleyen, ısıya karşı duyarlı bir kuvvettir. Dolayısıyla, lineer molekül zincirlerinden oluşan bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arasındaki kuvvet zayıflar. Molekül zincirleri birbirine göre (hareket bakımından sıvılara benzer şekilde) serbest hale gelir ve malzemeye kolayca şekil verilebilir.

3.1.1. Amorf Termoplastikler

Amorf termoplastiklerde yapı, uzun zincir şeklindeki moleküller kendi aralarında rasgele bağlanmış olup, kristalleşme veya çapraz bağlar söz konusu değildir. Bu tip polimerler cama benzer ve saydamdır (Marşoğlu, 1986).

Camsı geçiş sıcaklığı (amorf polimerler için), kullanım sıcaklığına bağlı olarak büyük önem taşımaktadır. Çünkü bu sıcaklık malzemenin mekanik davranışlarının belirlenmesindeki en önemli farklarından biridir. T_g 'nin altında, malzeme katı ve gerilimi taşıyabilecek durumdadır. T_g 'nin üstünde ise elastik davranış sergilemektedir. T_g çoğu zaman sabit değildir ve dış etkenlerden etkilenmektedir (Marşoğlu, 1986).

3.1.2. Kristal Termoplastikler

Kristal, tanım olarak atomların bölgesel düzgün sıralanmasıdır. Bu sıralanma, polimerlerde üç şekilde meydana gelmektedir. Bunların en basiti, komşu zincirlerde bazı kısımların uyuşmasıdır. İkincisi, kristalleşme yollarından birinin aynı zincir üzerindeki bazı kısımlarında kendi üzerine katlanmasıdır. Üçüncü yol ise helisel molekül zincirlerinde sarımların yan yana gelmesidir (Marşoğlu, 1986). Hiçbir polimer tam olarak kristal değildir. Normal olarak da amorf veya kristal olmayan iki bölgeye ayrılmıştır. Termoplastiklerin katı kısmını kristal bölgeler oluştururken, amorf bölgeler ise mukavemeti arttırmaktadır.

3.2. TERMOSETLER

Termoset malzemeler, kritik bir sıcaklığın üzerinde sık bir çapraz bağlanma nedeniyle kalıcı olarak sertleşir ve tekrar ısıtıldığında yumuşamazlar. Bu malzemeler boyutsal bir kararlılığa sahiptirler ve darbe dirençleri yüksektir. Yeniden ile şekillendirmeye uygun değildir. Bu nedenle, şekillendirmenin çapraz bağlanma sırasında oluşması gereklidir (Tepebağ, 2007).

Uzay ağı polimer yapısına sahip olan termoset plastiklerin mukavemetleri, rijitlikleri, kullanım sıcaklıkları ve dış etkilere karşı gösterdikleri dayanım, termoplastiklerden daha üstündürler. Fakat tekrar kullanılamaz, yumuşamaz ve elastik hale gelemeyizler. Sıcaklık sonucu oluşan hasarlar kalıcıdır (Kurtman ve Göktaş, 2006).

3.3. ELASTOMERLER

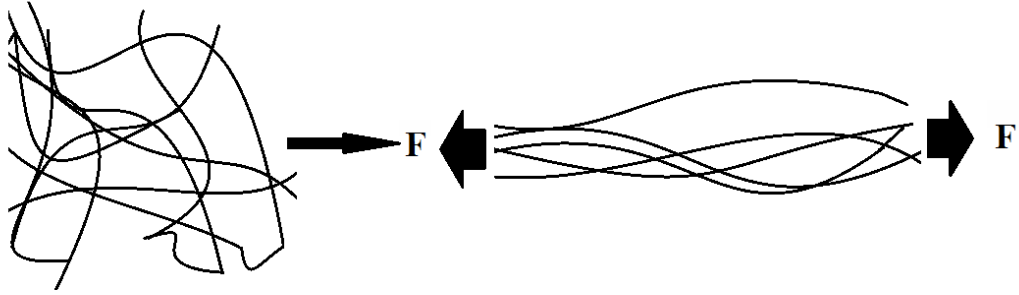
Polimerin bir türü olan elastomerler, oda sıcaklığında bir çekme kuvveti uygulandığında orijinal boyunun en az iki katı uzayabilen ve etki eden kuvvet ortadan kalktığında hızlı bir şekilde eski haline (yaklaşık olarak) dönebilen, ısının etkisiyle çapraz bağlanmış malzemelerdir.

Polimerler, çok yüksek molekül yapısına sahip, küçük moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan maddelerdir. Elastomer üretiminde kullanılan kauçukların tümü polimerik malzemelerdir. Elastomerler diğer mühendislik malzemeleriyle karşılaştırıldığında, yüksek deforme olabilme yeteneği, şeklini koruma yeteneğinin düşük olması, rijitlik, büyük enerji depo edebilme kapasitesi ve lineer olmayan gerilme uzama eğrilerine sahiptirler. Ayrıca korozif kimyasal direnç, yağ direnci, ozon direnci ve sıcaklık direnci yüksektir (Pay, 2009).

Elastomerler, birbirlerine çok az kimyasal bağlarla bağlanmış moleküllerdir ve zincir benzeri yapıdan oluşmaktadır. Isı etkisiyle, çapraz bağlanarak (vulkanizasyon), kalıcı ve yüksek elastisite ürün veren plastik malzemelerdir. Tekrar ısıtma ile yeniden şekillendirilemezler. En önemli özellikleri ise, yüksek elastikiyet ve uzun süre

termik-mekanik yük altında kalmalarına rağmen, deforme olmamalarıdır. Geniş bir sıcaklık aralığında viskoelastisiteyi muhafaza edebilmektedirler.

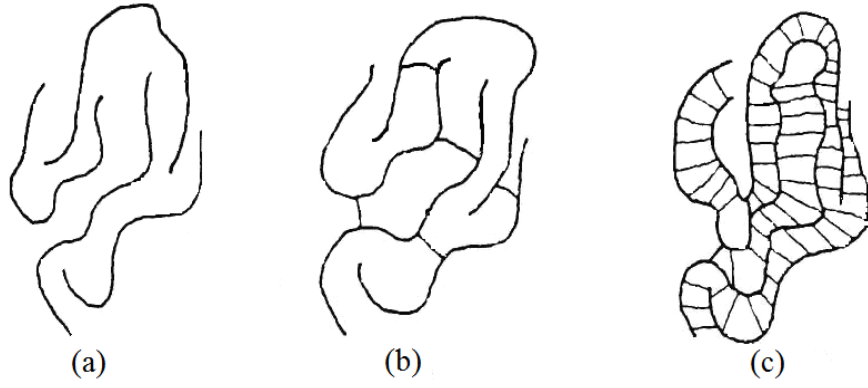
Elastomerlerin elastiklik özelliği, polimer zincirlerinin arasındaki düşük çapraz bağ (cross-link) yoğunluğuna ve sahip olduğu düzensiz yapıya bağlıdır. Düzensiz ve rasgele dizilmiş moleküller, amorf bir yapıya sahiptir. Şekil 3.1'de bir elastomer malzemenin çekme kuvveti sonucu düzenli bir sistem oluşturmaya başlaması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bir elastomerin çekme kuvveti sonucu düzenli bir sistem oluşturmaya başlamasının şematik görüntüsü.

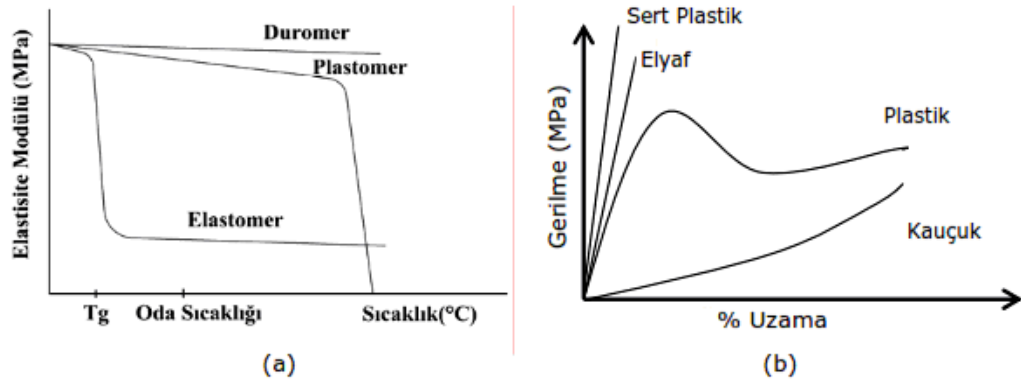
Uygulanan kuvvet ile moleküllerin düzenli konumlara gelmesi, malzemenin yüksek enerji seviyesine geçtiğini göstermektedir. Elastomerler, bu yüksek enerji seviyesinde kalmayı tercih etmezler. Bu sebeple, elastomere uygulanan yük kaldırıldığında, polimer zincirleri, ilk hallerinde buldukları (rasgele bükümlü), karmaşık ve düzensiz yapıya dönerek, üzerlerindeki enerjiyi bırakmaktadır (İyibakar, 2004).

Elastomerler (çapraz bağ yoğunluğu bakımından), plastomerler ve duromerler arasında yer almaktadır. Şekil 3.2'de polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu görülmektedir (Babbitt, 1978; Hertz, 1998).



Şekil 3.2. Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu, Plastomerler a), Elastomerler b), ve Duromerler c) (Babbit, 1978; Hertz, 1998; Soyubol, 2006).

Elastomerler sentetik ve doğal kauçuklardan oluşmaktadır. Çapraz bağlanmış yani vulkanize edilmiş kauçuklar ise elastomerleri oluşturmaktadır. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi Şekil 3.3a’da gösterilmiştir. Polimerlerin gerilme ve birim uzamaları ise Şekil 3.3b’de grafik olarak verilmektedir.



Şekil 3.3. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi a) ve bazı polimerlerin ve elyafın gerilme- uzama grafiği b) (Savran, 2001b; Babbit, 1978).

Elastomer malzemeler, (Şekil 3.3-a’da görüldüğü gibi), camı geçiş bölgesinden sonra elastiside modülleri büyük oranda düşüş göstermektedir. Ayrıca elastik modülleri kopma sıcaklığına kadar sıcaklığa bağlı olmadan sabit olarak kalmaktadır. Elastomerlerin elastiside modülleri, camı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda 10^3 MPa civarında iken, camı geçiş sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda 0,1–10 MPa

arasında değişmektedir. Kristal yapılı katı malzemelerin elastiside modülleri 10^3-10^6 MPa arasındadır.

Gerilme, polimerin birim alanına uygulanan kuvveti, % uzama ise uygulanan kuvvette bağlı olarak numunelerin birim uzamalarını belirtmektedir. Şekil 3.3-b'de başlangıçtaki eğimler, elastikiyet modülü değerlerini belirler. Eğrinin son noktalarında kopma kuvveti ve kopma uzaması bulunur (Savran, 2001b).

Elastomerler ısı genleşme katsayısının eksi olmasından dolayı, çekme uygulandığında ısıyayarlar, gevşetilince ise ısı emerler. Sabit yük altında çekilmiş elastomerin ısıtılınca boyu kısalır, soğutulunca uzar (Karataş, 2001).

3.4. KAUCUKLAR

Kauçuklar, amorf yapı, sıkıştırılmaz, lineer olmayan davranış gösteren, deformasyon ile birlikte iç enerjisi değişmeyen, deformasyon sırasında toplam gerilmesi, entropi değişiminden meydana gelen, termodinamik açıdan entropik olan, çekilme esnasında ısınan, sabit yük altında ısıtılınca kısalan soğutulunca uzayan, büyük elastik şekil değişimi (% 600) gösteren malzemelerdir. Bu karmaşık hasar söz konusu olan, çekme ve basma durumlarındaki mekanik davranışları farklı olan, oda sıcaklığında inelastik davranış gösteren (sünme, gerilme gevşemesi, histerezis, mullins etkileri, kalıcı deformasyon) viskoelastik bir malzemedir (Vahapoğlu, 2006a).

Kauçuklar, karmaşık halde duran molekül zincirlerinin uzatılabilir olması nedeniyle, oda sıcaklığında önemli bir esneme özelliğine sahiptirler. Ancak sıcaklık artışına bağlı olarak, kauçuğun akışkanlığı artmakta ve termoplastik davranış sergilemektedir. Diğer polimer malzemelere göre kauçuk; yumuşaklık, dayanıklılık, elastiklik, su ve hava geçirmeme özelliği, yapıştırıcılık ve elektriğe karşı direnciyle çok önemli bir üründür. Doğal kauçuk tekrar tekrar uzatıldığında, baştaki orijinal boyutlarına geri dönmektedir. Bu özelliği de kauçuğu, sentetik kauçuktan ve kauçuk gibi malzemeleri içeren diğer bütün malzemelerden ayırmaktadır (Babbitt, 1978).

3.4.1. Kauçuk Türleri

Kauçuklar en genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılabilir. Kullanım yaygınlığına göre ise genel kullanım kauçukları ve özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılmaktadır.

Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin % 95'ini oluşturmaktadır. Çizelge 3.1'de kauçukların belli başlı kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kauçukların belli başlı kullanım alanları (Warrington, 1994).

Sektör İsmi	Kullanım Alanları
Otomotiv sektörü	Akaryakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, transmisyon kayışları, contalar, aks körükleri, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, salınım, titreşim takozları, yalıtım elemanları
Beyaz eşya sektörü	Lastik körükler, su hortumları, contalar
Otoyol ve viyadükler	Elastomer yataklar
Makine ve buhar tesisatları	Genleşme contaları
İçme su tesisatları	Sızdırmazlık contaları
Plastik ve alüminyum doğramalar	Cam contaları
Ayakkabı imalatı	Ayakkabı, taban, ökçe, pençe
Gıda, sağlık ve elektronik sanayi, konveyör bant imalatı vb.	

3.4.1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, hevea brasiliensis ağacının lateksinden elde edilmektedir (Bateman, 1963). Bu ağaç Güney Amerika'da, özellikle Amazon ormanlarında, Malezya ve Endonezya'da yetişmektedir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip özel bir kapta toplanması ile elde edilmektedir. Toplanan latekse koruyucu katılarak, akışkan kalması sağlanmaktadır. Lateksten iki şekilde kauçuk elde edilmektedir. İlk yöntem konsantrasyon yöntemidir. Ağaçtan alınan % 30'luk sıvı konsantrasyonu arttırılarak, % 60'lık hale getirilmektedir. Santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemlerle, % 60 kauçuk içeren lateks elde edilirken, çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmaktadır. İkinci yöntem ise pıhtılaştırma metodudur. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılmaktadır. Bu yolla elde edilen lateks ya

dumanla ya da açık hava veya sıcak hava fırınlarında kurutularak, kauçuk elde edilmektedir (Savran, 2001b).

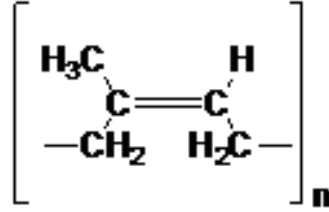
Kauçuk ağacı uzun ve ince bir ağaçtır. Sıcak ve bol yağışlı bölgelerde yetiştirilmektedir. Ağacın gövdesi açık renk ve düzdür. Uzunluğu ortalama 20-25 metreyi, gövdesinin çevresi de 75-100 cm’i bulmaktadır. Sıvı halindeki kauçuk sütü, ağacın gövdesi ile kabuğu arasındadır. Süte benzeyişi dolayısıyla Latince “süt” anlamına gelen “latex” kelimesiyle tanımlanmaktadır. Kauçuk, bu lateks sıvısının kurutulmasıyla elde edilen üründür. Şekil 3.4’te kauçuk ağacı görülmektedir.



Şekil 3.4. Kauçuk ağacı ve lateks.

Doğal kauçuğun yüksek molekül ağırlığına, dolayısı ile yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı, karışım hazırlamada bileşenleri koymadan önce bir yumuşatma (plastifikasyon) işlemine ihtiyaç vardır. Plastifikasyon işlemi ile molekül ağırlığı önemli oranda düşeceğinden, bazı mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelir. Bunun önüne geçmek için, plastifikasyon en kısa zamanda tamamlanmalı ve 80 °C ile 100 °C arasında gerçekleştirilmelidir (Sumaila, 2001; Warrington, 1994).

Lateksten elde edilen doğal kauçuğun molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir, Şekil 3.5'te doğal kauçuğun molekül bağ yapısı gösterilmiştir. (Savran, 2001b).



Şekil 3.5. Doğal kauçuğun molekül yapısı (Savran, 2001b).

Moleküldeki çifte bağlar ve yüksek hareketlilik, elastik özellikler, (yüksek reaktivite ve düşük dönüşüm) dayanımı arttırmaktadır. Zincirdeki hafif düzensizlik bağ yapıda kristalleşmeye neden olmaktadır. Hidrokarbon özelliği ise, doğal kauçuğu petrol türevlerine karşı hasaslaştırmaktadır.

Doğal kauçuklar üretildikleri yere göre çeşitli isimler almaktadır. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR ve Singapur üretimi SSR adını almaktadır (Savran, 2001b).

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200 000 g/mol–400 000 g/mol arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığına sahip olduğundan doalyı, mükemmel işlenebilme özelliğinede sahiptirler. Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve α -metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar, kükürt vulkanizasyonu için gereklidirler. Fakat yine bu çift bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek, yaşlanmaya neden olmaktadır. Isı dayanımı da düşük olduğu için, vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm (yani reversiyon) eğilimindedir. Polisülfidik çapraz bağlar termal olarak kararsızdır ve mono ya da disülfidik bağlara indirgenirler. Bunu önlemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılmalı ve pişme kontrol edilmelidir. (Savran, 2001b).

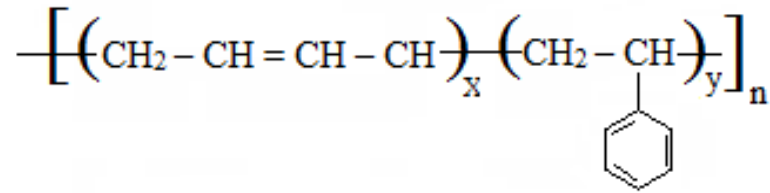
Doğal kauçuk ağır taşıtların ve uçakların lastik yapımında kullanılabildiği gibi, tıbbi malzemelerin yapımında da kullanılabilmektedir (Shinzo, 2007). Özellikle darbe, ve

titreşim gibi olayların istenmediği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotor taşıyıcıları, araba süspansiyonlarında kullanılmaktadır (Peter, 1997). Başlıca kullanım alanları konveyör bant, hortum, ayakkabı tabanı, kablo, otomotiv parçaları, yer döşemesi, diyafram, membran, yapışkan imalatı, sünger imalatı, demiryolu desteği, gıda sanayiinde contalar, sağlık ürünleri, ebonit malzemeler, eldiven, bebek emzikleri ve balonlardır (Savran, 2001b).

3.4.1.2. Stiren Bütadien Kauçuklar (SBR)

SBR- 1502 kodlu malzemede, 150 kauçuğun elde edilmesindeki sıcaklık, 2 ise % yağ miktarıdır. Yağ oranı ve elede ediliş sıcaklığına göre, SBR 1500, SBR-1502, SBR-1712 kodlarıyla anılmaktadır. Yapılan kodlamalar ilave edilen katkılara ve kullanılan sıcaklıklara göre belirlenmektedir. En yaygın şekilde kullanılan sentetik kauçuk SBR'dir. Çeşitli tipteki sentetik kauçuklar arasında SBR üretimi, tüketimin en büyük kısmını oluşturmaktadır. Bu oran % 60'tır. Polibütadien kauçuğu lastik üretiminde kullanıldığında, soğuğa ve aşınmaya karşı dayanıklı olmasına karşın, özellikle ıslak yollarda kayma direnci yetersizdir. Dolayısıyla tek başına fazla kullanılmamaktadır.

75/25 oranında bütadien/stiren karışımlarının emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerleştirmesiyle elde edilen, doğal kauçuğa benzer, sentetik bir kauçuktur. Molokül yapısı Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6.Stiren bütadien kauçuğunun yapısı (Savran, 2001b).

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. Bu dönüşüme ulaşıldığında, peroksit katalizörü pasifleştiren katkılar ilave edilerek,

reaksiyon durdurulur ve reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien uzaklaştırılır. Üretilen kauçuk, sulu emülsiyon halindedir ve lateks olarak adlandırılır. Lateks, tuz ve sülfürik asit ile pıhtılaştırılır, kauçuk su ile yıkanıp kurutulur ve balyalanarak pazarlanır (Savran, 2001b).

Stiren bütadien kauçukları, birçok uygulamada doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır. SBR kauçuktan yapılan karışımlar, doğal kauçuğa göre daha kolay ve daha kısa zamanda elde edilmektedir. Kolay ekstrude edilebilmektedir. Elastik davranışları doğal kauçuk kadar iyi olmasa da aşınma, yaşlanma ve ısıya dayanım özellikleri doğal kauçuktan daha üstündür. Polar olmayan sıvılara, çözücülere, seyreltik asit ve bazlara karşı dayanıklı, yakıt ve yağlara karşı ise dayanıksızdır. Sanayide en çok otomobil lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Dinamik yorulma direnci yetersiz olduğundan dolayı, pnömatik uygulamalarda ısınmaya neden olmaktadır. Kastor esaslı hidrolik sıvılarda ise, kullanılmaktadır (Öztürk, 2008).

Uygun dolgu maddesi ile takviye edildiklerinde, doğal kauçuk gibi iyi bir kopma mukavemeti göstermektedirler. Elastikiyet özellikleri, doğal kauçuk kadar iyi değildir. Bu sebepten yüksek elastikiyet istenilen durumlarda diğer kauçuklar ile karıştırılarak kullanılmaktadırlar. Yaşlanma ve aşınma dayanımı bakımından doğal kauçuktan daha iyi sonuçlar vermektedirler. Elektrik izolasyonu bakımından doğal kauçuğa yakındırlar ama elektriksel uygulamalarda kullanılmazlar (Öztürk, 2008).

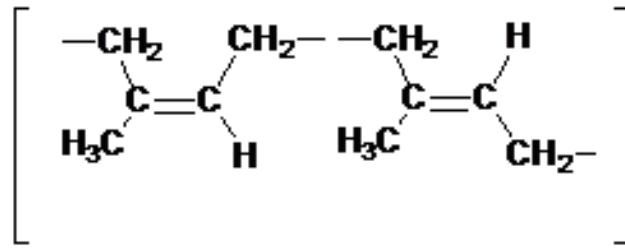
SBR, az polar yapıda bir kauçuktur bu yüzden polar olmayan diğer tüm dien kauçuklarla karıştırılabilir. Bütadien kauçuk ve doğal kauçuk ile karıştırılarak özellikle araç lastiği ve ayakkabı tabanı yapımında kullanılmaktadır. SBR karışımlarının, yağ direncini artırmak için, karışıma nitril kauçuk ileve olarak kullanılmaktadır (Savran, 2001b).

Üretim yöntemine göre farklı özellikler taşıdıklarından dolayı, çok farklı alanlarda kullanılmaktadırlar. Otomobil sektöründe teker lastiği dışında özellikle, CR ile birlikte hidrolik fren hortumlarının üretiminde kullanılmaktadırlar (Nestor, 1976). Açık ya da koyu renkli malzemeler, şeffaf lastik parçalar, V-kayışları, debriyaj

balataları, yapıştırıcılar, konveyör bantları, yer döşemesi, tank paletleri, dinamik parçalar ise diğer kullanım alanlarıdır (Savran, 2001b; Öztürk, 2008).

3.4.1.3. İzopren Kauçuk (IR)

İzopren kauçuğu (IR), doğal kauçuk yerine, uzun araştırmalar sonunda bulunan, sentetik bir kauçuktur. İzopren kauçuğu, izoprenin polimerleştirilmesi ile 4 farklı yapıda üretilmektedir. Cis 1,4 poliizopren, trans-1,4-poliizopren, 3,4-poliizopren, 1,2-polizopren. IR, yüksek molekül ağırlıklı olarak üretilmektedir. Molekül ağırlıkları 100 000 g/mol – 1 000 000 g/mol arasındadır (Öztürk, 2008). Şekil 3.7’de bir izopren kauçuğun molekül yapısı verilmiştir.



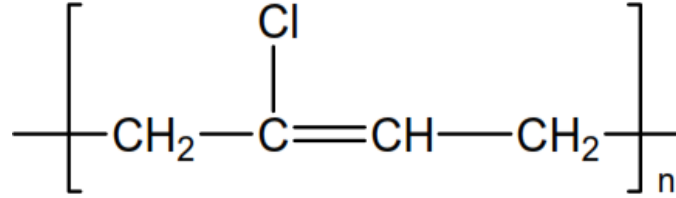
Şekil 3.7. İzopren kauçuğun molekül yapısı (Savran, 2001).

İzopren kauçuğu molekül ağırlığının düşük olmasından dolayı, doğal kauçuğa göre daha hızlı yumuşamaktadır. Ayrıca daha kolay işlenirler. Ekstrüzyon işlemleri daha hızlıdır ve ayna çıkışında şişme daha azdır (Babbit, 1978). Doğal kauçuk için uygulanan tüm vulkanizasyon sistemleri, izopren kauçuğu içinde geçerlidir.

3.4.1.4. Neopren Kauçuk (CR)

Kloropren, 2-klor-1,3-butadienden emülsiyon polimerizasyonu yoluyla üretilmektedir. Emülsiyon içinde katalizörler, emülgatörler ve modifiye ediciler, koruyucu ajanlar bulunmaktadır. Polimerizasyon, serbest radikallerin başlatma etkisi ile gerçekleşmektedir (Savran, 2001b).

Neopren, en eski ve çok yönlü sentetik kauçuklardan biridir. Kimyasal olarak polikloropren'dir. Temel birimi klorlanmış bütadiendir (Schweitzer, 2006). Neopren (kloropren) kauçuğun yapısı Şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Kloropren kauçuğun molekül yapısı (Öztürk, 2008).

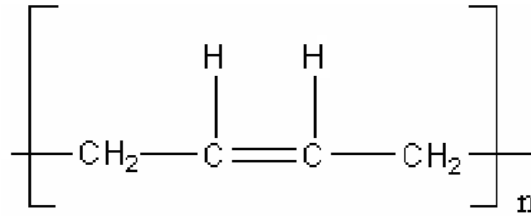
CR, yanmaya meyilli bir kauçuktur. Bu yüzden karışım hazırlarken, karışım zamanı mümkün olduğunca kısa ve çalışma sıcaklıkları da düşük olmalıdır. Bu karışımların stoklanmasında özel tedbirler almak gerekir (Soyubol, 2006).

CR, kristalleşme eğiliminden dolayı, herhangi bir dolgu malzemesi katılmadan bile tatmin edici kopma dayanımına ve yırtılma dayanımına sahiptir. Takviye edilmiş karışımlar, çok yüksek kopma dayanımına, aşınma direncine ve tekrarlanan esneme dayanımına sahiptir. Aynı şekilde hava şartlarına ve ozona direnci de çok yüksektir. Soğuğa dayanımı, kristalizasyon özelliğine ve camsı geçiş sıcaklığına ($-45\text{ }^{\circ}\text{C}$) bağlıdır. İyi soğuğa dayanım özellikleri istendiğinde, düşük kristalizasyon hızına sahip CR kullanılmalı ve karışıma sebasat dioktil gibi plastifiyanlar ilave edilmelidir (Soyubol, 2006).

3.4.1.5. Bütadien Kauçuk (BR)

Bütadien polimerleştiğinde, cis ve trans-polibütadien karışımı polimer elde edilmektedir. Her yapı tipi, kendine has, ayrı özelliklere sahiptir. Üründe istenilen kauçuk özelliğine bağlı olarak, bir yapı grubunun fazla miktarda olması talep edilmektedir. Polimerizasyon sırasında kullanılan katalizörlerin geliştirilmesiyle, istenilen yapıda kauçuk elde edilmesi mümkündür (Öztürk, 2008).

Günümüzde üretilen bütadien kauçuğunun büyük bir bölümü, çözelti polimerizasyonu yöntemi ile elde edilmektedir. BR polimerizasyonunda en önemli etkiyi katalizör sağlamaktadır. Katalizör cinsi, bütadienin polimerin yapısını belirlemektedir. BR üretiminde kullanılan koordinasyon katalizörleri ile bütadien % 92 oranında, cis-1,4 yapısında bağlanır. BR kauçuklarının molekül ağırlıkları 250 000-300 000 g/mol arasındadır (Savran, 2001b). Bütadien kauçuğun molekül yapısı Şekil 3.9'da gösterilmektedir.



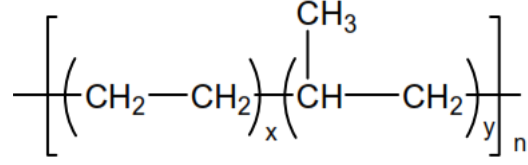
Şekil 3.9. Polibütadien kauçuğunun molekül yapısı (Öztürk, 2008).

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

3.4.1.6. Etilen Propilen Kauçuk (EPM/EPDM)

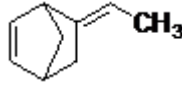
Etilen propilen terimi iki farklı yapıda kauçuğu ifade etmektedir. Bunlardan birincisi kopolimer EPM (etilen propilen), ikincisi ise kükürtle pişirilebilen terpolimer EPDM (etilen propilen dien) kauçuğudur.

EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda çift bağlar yoktur, tamamen doymuş bir yapıdadır. Bu yapı, kopolimerlerin ozon ve oksijene mükemmel dayanıklılık göstermesini sağlamaktadır. Peroksit ve radyasyon dışında vulkanize edilemezler (Vahapoğlu, 2006b). EPM kauçuğunun molekül yapısı Şekil 3.10'da gösterilmektedir.



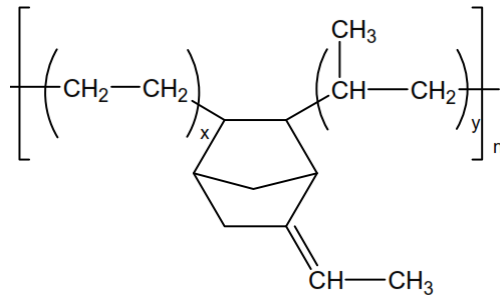
Şekil 3.10. EPM kauçuğunun molekül yapısı (Öztürk, 2008).

Terpolimer EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra bir dienin reaksiyona katılması ile meydana gelmektedir. Dienin reaksiyona katılması ile zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum peroksitlerin yanı sıra, kükürtle vulkanizasyona ve diğer polimerler ile karıştırılmaya da olanak vermektedir. Kullanılan üç farklı dien vardır. Bunlar; 1,4-hekzadien, disiklopentadien ve etiliden norbornendir (ENB) (Savran, 2001b). ENB'nin yapısı Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Etiliden norbornenin yapısı (Öztürk, 2008).

Ticari olarak üretilen EPDM kauçukların molekül ağırlıkları 200 000-300 000 g/mol arasında değişmektedir. Kopolimer % 45-50 arasında etilen içermektedir ve tamamen amorf yapılıdır. Etilen miktarı % 70-80 arası değerlere ulaştığında, polimerde uzun etilen zincirleri oluşmakta ve kristalleşme artmaktadır. Bu durum, kimyasal bağlanma olmaksızın, yüksek mekanik özelliklerin oluşmasını sağlamaktadır (Savran, 2001b). En yüksek mekanik özellikler, ENB içeren EPDM ile kazandırılmaktadır. Şekil 3.12'de etilen propilen dien kauçuğunun yapısı verilmektedir.



Şekil 3.12. Etilen propilen dien kauçuğunun yapısı (Öztürk, 2008).

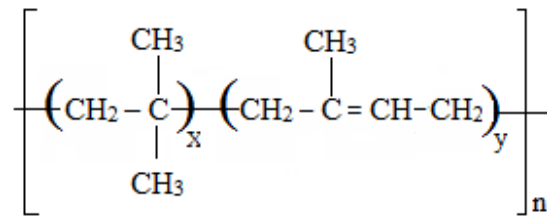
EPDM’de doymamışlık yan grupta bulunduğundan, polimer zinciri tamamen doymuştur. Bu polimere, oksijen, ozon ve kimyasal maddeler ile bozulmaya karşı çok iyi bir mukavemet kazandırılabilir. Bu sebeple, EPDM’den yapılan ürünler çok daha dayanıklıdır (Savran, 2001b).

Başlıca kullanım alanları radyatör, ısıtma, pencere ve kapı profilleri, fren sistem elemanları, silecek lastikleri, kapı ve pencere profilleri, yer ve çatı kaplama malzemeleri, beyaz eşyalarda, elektrik kablosu imalatında, hortumlar ve konveyör kayış üretimi olarak sıralanabilir.

3.4.1.7. Bütil Kauçuk (IIR)

Bütil kauçuklar, izobütilenin (% 97-99), az miktarda izopren (% 0,5-3) ile kopolimerizasyonu neticesinde elde edilmektedir. Ortalama molekül ağırlığı 350 000 g/mol ile 400 000 g/mol arasındadır. Düşük miktarda çift bağ içerdiklerinden dolayı oksijene ve ozona dayanımları, diğer kauçuklara göre daha yüksektir. Fakat çok daha kısa zamanda vulkanizasyona neden olmaktadır. Yine bu özelliğinden dolayı, diğer kauçuklar ile karıştırılamazlar.

İzobütilen ve izopren polimerizasyonu, metilen klorür çözültisi içerisinde çözünmüş bulunan alüminyum klorür katalizörü etkisiyle, -90 °C sıcaklıkta gerçekleşmektedir. İzopren kükürtle vulkanizasyon için gerekli çift bağları oluşturması nedeniyle reaksiyona katılmaktadır. Bütil kauçuğun birim yapısı Şekil 3.13’de gösterilmektedir.



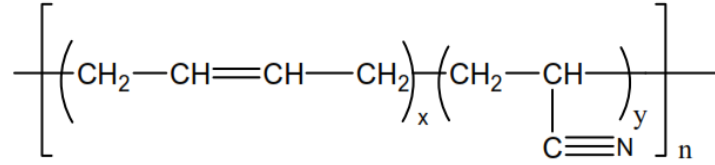
Şekil 3.13. Bütil kauçuğun molekül yapısı (Öztürk, 2008).

Gaz geçirgenliği çok düşük olduğundan dolayı kamyon tekerleklerinin iç lastiği, sızdırmaz tıplar, futbol topu gibi gaz sızdırması istenmeyen malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Araç tekerleklerinin (duplex olmayan) iç lastikleri,

pişirme tulumları, eczacılık tapaları, demiryolu desteği, kablo imalatı, tank kaplama, hortum, konveyör kayış, yapıştırıcı, endüstriyel ayakkabı tabanları başlıca kullanım alanlarıdır.

3.4.1.8. Nitril Kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk, bütadien ve akrilonitril monomerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Monomerler, radikal başlatıcı aktivatör ve katalizör tanka yüklendikten sonra, 30-40 °C sıcaklıkta 5-12 saat arasında reaksiyon gerçekleşmektedir. % 70 dönüşüm sağlandığında reaksiyon durdurulmaktadır. Reaksiyona girmeyen monomerler uzaklaştırılır. Daha sonra kalsiyum klorür ve alüminyum sülfat ile katılaştırılmaktadır. Katılaşma sonrası yıkanarak, kurutulmaktadır. NBR kauçuğun molekül yapısı Şekil 3.14’de gösterilmektedir.



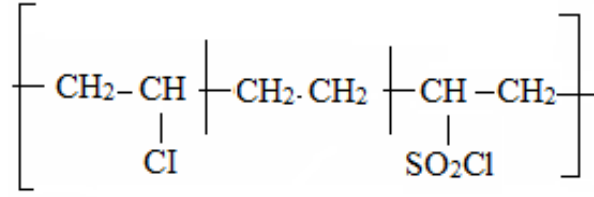
Şekil 3.14. Nitril kauçuğunun molekül yapısı (Öztürk, 2008).

Başlıca kullanım alanları aşınmanın, yaşlanmanın, sıcaklığın yüksek olduğu yerlerdir. Bunun yanında benzin ve yağa karşı dayanımı yüksektir. Bundan dolayı, conta, hortum, mil ve silindir, bağlama parçaları, taşıyıcı bantlar, kaplamalar, kabloların yapımında kullanılmaktadır. Fiyatının yüksek olması, kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır.

3.4.1.9. Klorosülfon Polietilen Kauçuk (CSM)

Klor ve kükürt dioksit ortamında 70–75 °C sıcaklıkta polietilenin klorlanması ile elde edilmektedir (Soyubol, 2006). Ticari olarak % 25-43 arası klor, % 0,8-1,5 arası kükürt içermektedir. % 25 klor içeren türleri ısıya dayanıklı, % 35 klor içeren tipler alev dayanıklı ürünlerin yapımında kullanılmaktadır.

CSM kauçuğunun özellikleri, içerdiği Cl miktarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. % 25 ile % 43 arasında değişen oranlarda Cl, % 0,8 ile % 1,5 oranında da S içeren türleri bulunmaktadır. Cl içeriğinin artması, şişme (genleşme) özelliklerini geliştirmektedir. Ancak ısı dayanımını ise düşürmektedir (Kısacık, 2006). Oksijen, hava ve nem gibi hava koşullarına karşı mükemmel dayanıklılık göstermektedir. Kimyasallara, yanmaya, aşınmaya karşı dayanıklıdır. Şekil 3.15’de klorosülfon polietilen kauçuğunun molekül yapısı verilmektedir.



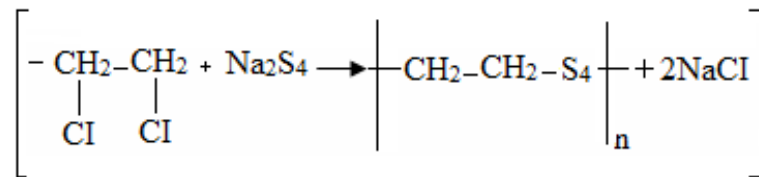
Şekil 3.15. CSM kauçuğunun molekül yapısı (Kısacık, 2006).

Kullanım alanları, konveyör kayışları, kimyasal madde içeren tank kaplamaları, kablo imalatı, tank kaplama, hortum ve otomotiv parçalarının üretimidir (Yelkenci, 2008).

3.4.1.10. Polisülfür Kauçuk (T)

1,2 Diklor etanın, sodyumtetrasülfitle reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Alifatik ve hidrokarbonlara, oksijenli sıvılara, ozon ve ısıya karşı dayanıklıdır. Gaz geçirgenliği ise düşüktür.

Genel olarak, bu kauçuklar yüksek elastikliğe sahip değildir. Fakat ısıya ve çözücülere karşı dayanıklıdır. Şekil 3.16’da polisülfür kauçuğun molekül yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.16. Polisülfür kauçuğunun molekül yapısı (Vahapoğlu, 2006b).

Yapıştırıcı üretiminde kullanılmaktadır. Mekanik özellikleri, ısı özellikleri, kalıcı deformasyon değerleri açısından zayıf bir malzemedir. Tüm bu özellikler içerisindeki polaritelerinden kaynaklanmaktadır. Cam macunu üretiminde, benzin ve yakıt hortumlarında, conta ve diyafram malzemelerinde ve silindir kaplamalarında kullanılmaktadır (Yelkenci, 2008).

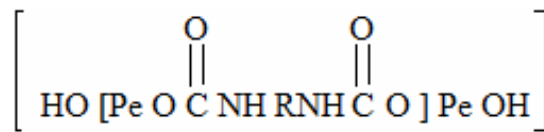
3.4.1.11. Epiklorohidrin Kauçuklar (CO, ECO)

Epiklorohidrin kauçuklar, polietilen eterin ve klorometil ile oluşturduğu reaksiyon sonucu oluşan amorf yapılı bir polimerdir. CO olarak da adlandırılmaktadır. Yüksek polaritede olması nedeniyle, yağ ve yakıtlara karşı dayanımları yüksektir. Camı geçiş sıcaklığı -25 °C civarındadır. ECO ile -40 °C sıcaklıklara yaklaşan, düşük sıcaklık değerleri elde edilmektedir (Soyubol, 2006). Yanmaya karşı dirençli ve düşük gaz geçirgenliği özelliğine sahiptir. ECO daha az sayıda klorometil grubu içerdiğinden, şişme ve ısı dayanıklılıkları CO'dan daha düşüktür.

3.4.1.12. Poliüretan Kauçuk (AU)

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

Moleküller arası kuvvet, polimerin fiziksel özelliklerini tayin eder. Düzgün bir yapı oluşursa sert, karışık bir yapı oluşursa yumuşak bir kauçuk oluşmaktadır. Yüksek aşınma, yırtılma ve kopma direncine sahiptirler. Yağ ve solventlere karşı mükemmel dayanım göstermektedir. Poliüretan kauçuğun yapısı Şekil 3.17'de gösterilmektedir.

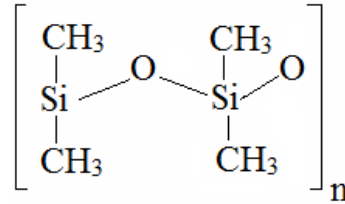


Şekil 3.17. Poliüretan kauçuğunun molekül yapısı (Soyubol, 2006).

Başlıca kullanım alanları, madencilik, inşaat, otomotiv ve makine sanayisinde aşınmaya karşı dayanıklı parçaların üretiminde, ayakkabı tabanı, kayışlar ve kaplamalarda kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

3.4.1.13. Silikon Kauçuk (Q)

Silikon kauçuklar, diğer çoğu elastomerin karbon yapısından farklı olarak silisyum ve oksijen atomları içeren polimer yapılarıdır. Silikonlar, silika veya $O=Si=O$ türevleridir. Atomlar bir araya getirildiğinde, çift bağlar kırılır. Metil grupları bağlara girer ve silikon kauçuk oluşur (Schweitzer, 2006). Silikon kauçuğun yapısı Şekil 3.18’de gösterilmektedir.



Şekil 3.18. Silikon kauçuğun molekül yapısı (Schweitzer, 2006).

Silikon ve florosilikon kauçuklar güneşe, havada yaşlanmaya ve ozona karşı dirençli malzemelerdir. Silikon kauçuklar seyreltik asit, alkaliler, alkoller, organik yağlarla temasta kullanılabilir. Su ve havaya karşı mükemmel dirençlerine rağmen, yüksek basınç ve sıcaklığa dirençli değildir (Schweitzer, 2006).

3.4.1.14. Termoplastik Elastomerler (TPE)

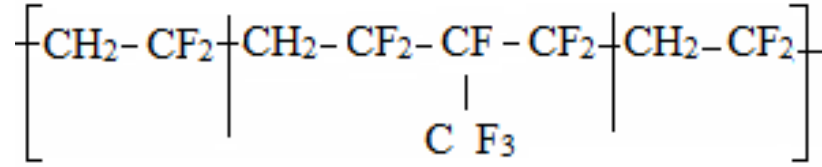
Termoplastikler elastomerler, elastomerik yapıya sahiptir. Fakat plastikler gibi değişimle işlenebilen, karmaşık yapıları polimerik malzemelerdir. Yapılarında, kimyasal olarak birbirlerine molekül bağlanmış, birden fazla polimer bulunmaktadır.

Bu malzemeler, güneşe, suya ve ozona karşı yüksek dayanımlıdır. Uzun süre yüksek sıcaklıklarda, suya maruz kaldıklarında, özelliklerinde değişim olmamaktadır. Otomobil parçaları, ev aletleri, elektrikli ekipmanlar, endüstriyel

malzemeler, gıdayla temasta bulunan malzemeler ve medikal cihazlar gibi yaygın kullanıma sahiptirler (Nakason, 2008).

3.4.1.15. Floroelastomerler (FKM)

Floroelastomerler, viniliden florür, hekzafloropropen ve tetrafloroetilen gibi florlanmış monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilen, doymuş yapıda florin içeren hidrokarbon polimerlerdir (Schweitzer, 2006). Floroelastomerlerin yapısı Şekil 3.19’da gösterilmektedir.



Şekil 3.19. Floraelastomerlerin molekül yapısı (Boşnak, 2010).

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

3.4.1.16. Akrilik Kauçuk

Akril asidi esterlerinin, komonomerlerle kopolimerizasyonu sonucu, yüksek polarite ve doymuşlukta amorf polimerler oluşmaktadır. Yağa, ısıya, yaşlanmaya ve ozona karşı çok dayanıklıdır. Ortalama 160-180 °C sıcaklıkta çalışan akrilik kauçuk, daha yüksek sıcaklıklarda yumuşamaktadır. Ayrıca kimyasallara karşı direnci iyi değildir.

Akrilik ürünlerin % 90’ından fazlası otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Genellikle krank şaftlarında, otomatik ve diferansiyel transmisyonlarda şaft keçesi

olarak kullanılır. Bunların yanında o-ringlerde, valflerde ve yağ hortumlarında kullanılmaktadır. Fiyatının yüksek olması nedeniyle, çok özel bir durum olmadığı sürece tercih edilmemektedir. Bunun yerine, aynı amaçla kullanılan ama daha ucuz olan HNBR veya BR tercih edilmektedir.

3.5. KARIŞIM HAZIRLAMA

Bir kauçuk karışımı hazırlanırken kullanılacağı yer, iklim şartları, mekanik özellikleri ve son olarak ta maliyeti göz önünde bulunmaktadır. Hazırlanan karışımlar, kauçuklar, dolgular ve katkı malzemelerinden oluşan, vulkanize edilebilen karışımlardır. Kauçuk malzemeler endüstrinin birçok alanında kullanılan önemli bir malzeme grubudur. Hazırlanan karışımlarda dikkat edilmesi gereken en önemli detay, kauçukların, dolguların ve katkılarının doğru şekilde bir araya getirilmesidir. Kauçuk karışımlarında başlıca yer alması gerekenler ise, kauçuklar, bağlayıcılar, aktivatörler, hızlandırıcılar, işlem kolaylaştırıcılar ve antioksidanlardır.

Elastomer malzemelerde mekanik özellikleri, yaşlanma direncini, çapraz bağ yoğunluğunu, hacmini artırmak ve vulkanizasyon süresini azaltmak adına birçok organik ya da inorganik malzeme, dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu maddeler katkı ya da dolgu malzemeleri olarak adlandırılmaktadır.

Dolgu malzemeleri karışıma ilave edilirken, kauçuk veya kauçukların toplamı 100 olacak şekilde hazırlanmaktadır. Kauçuk miktarı ölçek olarak alınmaktadır. Bu noktada toplam kütle oranını önemli değildir. Birçok, organik ve inorganik malzeme, elastomer malzemelerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Çizelge 3.2’de hazırlanan bir karışımda olması gereken ideal oranlar verilmektedir.

Çizelge 3.2. Kauçuk bileşiminde olması gereken ideal oranlar (Babbitt, 1978).

Malzeme	Kullanım %
Kauçuk(lar)	100
Vulkanizasyon maddeleri (Kükürt)	2–10
Dolgu maddeleri	20–100
Yumuşatıcılar	0–30
Proses kolaylaştırıcılar	0–10
Yaşlanma önleyiciler	0–10
Yağ asidi (Stearik asit)	1,5
Hızlandırıcı	1,2
Geciktirici	0,5
Antiozanat	1
Antioksidant	1
Şişiriciler, boyalar, koku vericiler.	

Kauçuk karışımlarında belirtilen malzemelerin hepsinin kullanılması gerekli değildir. Sadece kauçukla vulkanizasyon sağlayacak malzemelerin kullanılması gereklidir. Bir karışım, genellikle % 50 civarında kauçuk içermektedir. Kauçuk oranının fazlalığı, maliyeti de artırmaktadır. Bununla birlikte, birçok uygulamada Çizelge 3.2’de verilen oranların dışına çıkılmaktadır (Warrington, 1994; Savran, 2001a). Kauçukta kullanılacak dolguların seçimi ve işlem süreci, kauçuğun vulkanizasyon hızını etkileyeceği için, vulkanizasyon süresi ve kullanılan katkı malzemelerinin oranı dikkatli hazırlanmalıdır. Aksi takdirde kauçuğa istenilen özellikler kazandırılmamaktadır.

3.6. DOLGU MALZEMELERİNİN TANIMLANMASI

Dolgu malzemelerini tanımlayan başlıca özellikler, tane boyutu ve yüzey alanı, tane yapısı, özgül ağırlık, kül miktarı, asitlik, bazlık ve nem miktarıdır. Tane boyutu, dolgu malzemesinin kauçuğun mukavemeti açısından önemli bir parametredir. Tane boyutu küçüldükçe, kauçuğun mukavemetleşme özelliği artmaktadır. Dolgu malzemesinin yüzey alanı, tane boyutu ile ilgilidir. Tane boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır. Asidik karakterli olan dolgular vulkanizasyon hızını yavaşlatmaktadır. Bazik karakterli dolgular ise vulkanizasyonu hızlandırmaktadır (Warrington, 1994).

Dolgu malzemeleri kauçuğun mukavemetine etkisi iki özelliğin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar gerilme dayanımı ve elastikiyet modülü değerleridir. Genelde, dolgu malzemelerinin tane boyutu küçüldükçe, elde edilen kauçuk ürününün çekme dayanımı artmaktadır.

Kauçuk endüstrisinde kullanılan başlıca dolgu malzemeleri, karbon siyahı, kalsiyum karbonat, talk, kil, silika ve kaolindir. Dolgu malzemeleri görünüşlerine göre beyaz dolgular ve siyah dolgular olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel olarak ise dolguları yoğunlukları, tane boyutları, yüzey alanı ve yapı özelliklerine göre sınıflandırmaktadır.

3.6.1. Yoğunluk

Elastomer esaslı kauçuk malzemelerin yoğunluklarının fazla olması, istenilmeyen bir durumdur. Elde edilen ürünün son ağırlığının belirlenmesi bakımından, yoğunluk önemlidir. Bu özellik, bitmiş ürünün maliyetini önemli ölçüde etkilemektedir. Bir kalıba kauçuk yerleştirildiğinde, yoğunluk yüksekse, hacim değişmediği için, kütlece daha fazla kauçuk ve dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Yoğunluğun fazla olması, endüstriyel uygulamalarda istenilmeyen bir durumdur. Çizelge 3.3'de genel dolgu malzemelerinin yoğunlukları verilmektedir.

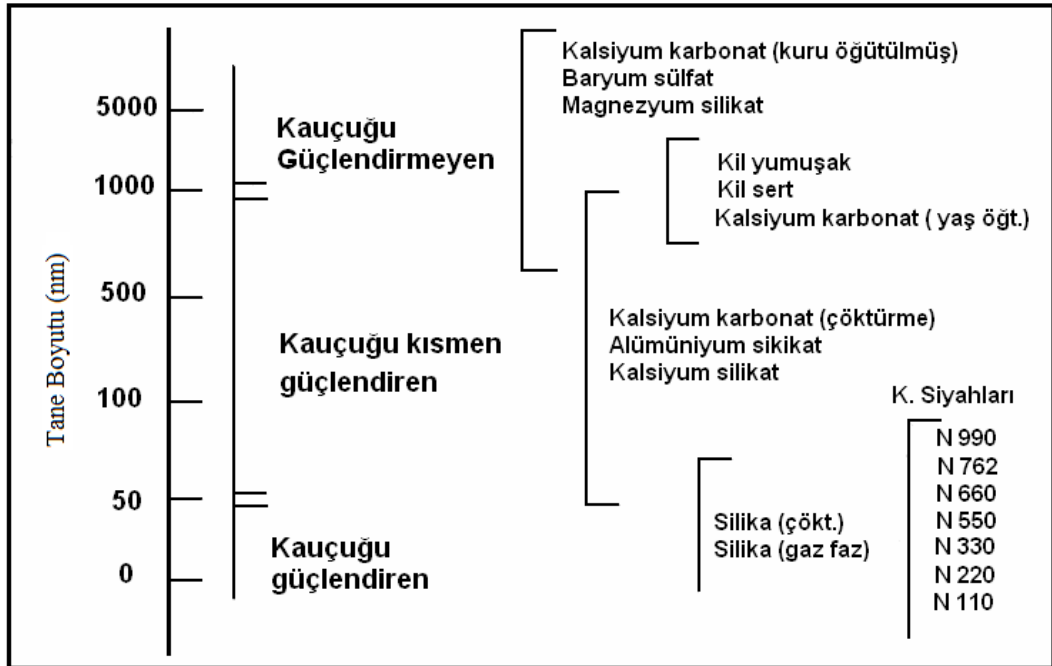
Çizelge 3.3. Kauçuklarda kullanılan bazı malzelerin yoğunlukları (Sumaila, 2001).

Dolgu Maddesi	Yoğunluk (g/cm ³)
Karbon siyahları	1,8
Silikalar	2,0
Kalsiyum karbonatlar	2,7
Kaolen	2,65
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksil	2,4
Wollastonit	2,94
Cam elyafı	2,54
Mika tozu	2,7
Cam küre	2,65

Kauçuklu karışımlarda yoğunluğun düşük olması tercih edilmektedir. Yoğunluğu düşük olan karışımlar hem son ürünün hafif olmasına, hem de daha az hamurun kullanımı sağlamaktadır. Bu durum, üretim maliyetini doğrudan etkilediği için yoğunlukların mümkün oldukça düşük olması tercih edilmektedir. Kullanıldıkları yerlere bağlı olarak, makinelere, otomobillere, uçaklara ve gemilere yoğunluğu düşük ama kalitesi yüksek malzemeler seçilmektedir. Üretilcek karışımların yoğunluklarının önemli olduğu bir başka sektörde ayakkabıcılık sektörüdür. Tabanların hafif olması, ayak formu ve sağlığı açısından önemli olduğu için, genellikle hafif ayakkabılar tercih edilmektedir.

3.6.2. Tane Boyutu

Tane boyutu kauçuk malzemelerinin, mekanik özelliklerini etkileyen önemli bir parametredir. Şekil 3.20’de tane boyutunun artmasıyla, mukavemetlenme değişimi görülmektedir.



Şekil 3.20. Tane boyunun elastomer malzeme üzerine etkisi (Akçakale, 2008).

Şekil 3.20’den de anlaşılacağı gibi, 0-100 nm boyutundaki dolgu malzemeleri, kauçuğun mekanik özelliklerini artırmaktadır. Dolgu malzemeleri kauçuk matrisinde

homojen dağılarak, yüzey alanını genişletmekte ve dolgu malzemesi miktarının artmasını sağlamaktadır. Tane boyutu 100-1000 nm olan dolgu malzemeleri, kısmi mukavemetlendirme sağlarken, tane boyutu 1000 nm üzerinde olan dolgu malzemelerinin mekanik özelliklere olumlu bir etkisi olmamaktadır.

3.6.3. Yüzey Alanı

Dolgu maddelerinin, kauçuğun mukavemetlendirilmesindeki parametrelerden biride yüzey alanıdır. Yüzey alanı, tane boyutu ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, bir metrekare içerisinde kaç gram dolgu malzemesi olduğunu ifade etmektedir. Yüzey alanı arttıkça, mekanik özelliklerde artış, aşınma direncinde ise düşme gözlenmektedir. Yüzey alanı artan bir malzemeni kullanıldığı ortamda diğer malzemelerle yüzey temasını artırır ve bu durum aşınma direncini düşürür.

3.6.4. Yapı Özelliği

Dolgu malzemelerini oluşturan moleküllerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu malzemeleri bir yapı oluşturmaktadır. Karbon siyahları için bu yapı üretim sırasında gaz fazında meydana gelmektedir ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Karbon siyahı dışındaki dolgu malzemelerinde bu yapı, katı haldeyken tanelerin şekillerini kaybederek, deforme olmasıyla ve yeni kümeler meydana getirmesi ile oluşmaktadır (Akçakale, 2008).

3.7. KAUKUKLARDA KULLANILAN DOLGU MALZEMELERİ

Kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelere dolgu maddeleri denir. Kauçuğu kuvvetlendirme etkilerinin yanında, işlenebilme özelliği geliştirmek, ekonomik karışımlar oluşturmak ve renklendirme amacı ile kullanılmaktadırlar.

Elastomer malzemelerde, birçok dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Fakat en çok kullanılan dolgu malzemeleri siyah karışımlarda, karbon siyahı, beyaz karışımlarda ise silikadır. Karbon siyahı ve silikalar farklı isimlerle anılmaktadır. Bu isimler,

üretim şekillerine veya üretildikleri ülkeye göre farklılık göstermektedir. En çok kullanılan karbon siyahı ISAF, HAF, FEF, GPF ve SRF'tir. Silikalarda ise Egesil, Hi-Sil 223, Vulkasil, Ultrasil VN3, CAB, O-SİL, Aerosil'dir.

3.7.1. Silikalar

Karbon siyahından sonra en çok kullanılan dolgu malzemesi silikalardır. Cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata, daha sonra su ile çözülerek sodyum silikata dönüştürülmektedir. Sodyum silikat, sülfürik asitle tepkimeye girerek, amorf silikayı oluşturmaktadır. Ortamdan süzülerek ayrılan silika, kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilmektedir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tane boyutuna ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Bu nedenle, karbon siyahından sonra en çok kullanılan dolgu malzemesidir. Örnek olarak, Hi-Sil 233 verilebilir. Bu silika 20-25 µm arası tane boyutuna ve 15 000 m²/g yüzey alanına sahiptir. Silikanın bu özellikleri, ISAF N 220 karbon siyahı özelliklerine benzemektedir. Toplam yüzey alanının artması, kopma, aşınma ve yırtılma dayanımları arttırmaktadır (Akçakale, 2008).

Silika iki yöntemle sentetik olarak elde edilir. Alkali silikat çözeltilerinden asitlerle kontrollü olarak çöktürülerek elde edilen çöktürülmüş silika, çok ince taneli olup, yüksek aktiviteye sahiptir. Silisyum tetraklorürün yüksek sıcaklıkta hidrojen ve oksijen ile tepkimesinden elde edilen koloidal silika daha ince taneli olup çöktürülmüş silikaya göre daha aktiftir. Ancak daha pahalıdır. Kauçuk içinde karıştırılması kolaydır. Silika tane yüzeyleri kuvvetli polar özellik gösterir, vulkanizasyon sırasında diğer bileşikleri yüzeylerine emerler, bu nedenle vulkanizasyonu yavaşlatır. Vulkanizasyonu hızlandırmak için reçetelere dietilen glikol ilavesi yapılmaktadır (Öter, 2011).

Silikalar, beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Sektörde Egesil, CAB, Ultrasil VN3, O-SGL, Hi-Sil223, Vulkasil, Aerosil gibi ticari isimleriyle anılmaktadır.

Silika, kimyasal maddelere ve ısıya karşı oldukça dayanıklıdır. Isıl genleşme katsayısı düşük, ısı iletkenliği ise yüksektir. Yoğunluğu $2.65\text{--}2.70\text{ g/cm}^3$ olup, sertliği 7 Mohsdur Bu özelliğinden dolayı, aşınmaya dirençleri yüksektir (Savaşçı, 1998).

Silikalar kauçuk endüstrisinde, karbon siyahının dışında kauçuk karışımına belirli özellikleri kazandırmak için kullanılan dolgu malzemeleridir. (Park, 2003). Silikalar karbon siyahı haricinde kauçuklarda en yüksek mukavemeti sağlayan dolgu malzemeleridir (Semaan, 2001). Özellikleri ise karbon siyahına çok yakındır. Beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin yapımında kullanılmaktadır (Öztürk, 2008).

Karbon siyahı yerine silikalar kullanıldığında, yüksek viskoziteye, işlenebilme zorluğuna, uzun vulkanizasyon zamanına ve düşük çapraz bağlanmaya neden olmaktadır. Bunun yanında yırtılma dayanımı, elastikiyet ve yapışma gibi özelliklerindeki arttırmaktadır. Karbon siyahı ve silika arasındaki bu farkın nedeni, karışımlardaki oluşturduğu farklı yüzey gruplarına sahip olmaları ve kauçuklarla olan etkileşimleridir (Öztürk, 2008).

3.7.2. Kalsiyum Karbonat (Kalsit)

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) kaolinden sonra en çok kullanılan dolgu maddesidir. Fiyatının ucuz olması nedeniyle karışıma yüksek oranda katılabilmektedir. Fakat bununla birlikte fiziksel özelliklerde bir düşme meydana gelmektedir. Kalker taşı olarak bilinen ve öğütülmeyle elde edilen kalsiyum karbonat karışımının maliyetini düşürme özelliğinden dolayı kauçuk sektöründe çok kullanılmaktadır. Çöktürme metodu ile elde edilen kalsiyum karbonatların tanecik boyutları 100 nm'ye kadar düşürülebilmektedir. Bu özelliğinden dolayı, kısmen güçlendirme etkisi yapmaktadır ve daha iyi yırtılma direnci vermektedir. Kalsiyum karbonatın nasıl elde edilirse edilsin karışıma kolaylıkla karışır. Kauçuk içerisinde örtme gücü az olduğu için beyazlatma işlevi görmezler.

Kalsit ya da bir başka adıyla Kalsiyum Karbonat (CaCO_3) çeşitli şekillerde kristalleşebilen mineral, camsı parlaklıkta ve renksiz saydam yapıdadır. Yoğunluğu

2,6 g/m³, tane büyüklüğü ise 25-40 µm arasındadır. Sertliği artırmak ve yüksek sıcaklıkta bozunmayı engellemek için kullanılmaktadır. Rengi, kimyasal saflığı ve ucuzluğu gibi nedenlerle, mikronize kalsit, polimer sektöründe, birçok elastomer mamul üretiminde, özellikle PVC, kablo, ayakkabı tabanı vb. sektörlerde kullanılmaktadır.

3.7.3. Odun Külü (Meşe Ağacı)

Türkiye’de yılda yaklaşık bir milyon ton odun külü, fırınlar tarafından doğaya atılmaktadır. İçeriğindeki zararlı maddeler ise doğal hayatı olumsuz yönde etkilemektedir. Hâlbuki içeriğindeki yaklaşık % 31 kalsiyum, % 1,2 oranında kükürt ve çok az oranda aktif olmayan çinko, polimer sektöründe kullanılabilir. Odun külü yüksek sıcaklıklarda bozunma direncini ve sertliği artırmak için iyi bir dolgu malzemesidir. Çizelge 3.4’de meşe ağacından elde edilen odun külünün kimyasal bileşimi verilmiştir. Odun külünün her hangi bir kullanım alanı yoktur.

Çizelge 3.4. Odun külünün kimyasal bileşimi.

Elementler	Miktarı (%)
Kalsiyum (Ca)	31.35
Potasyum (K ₂ O)	10.25
Mağnezyum(Mg)	7.57
Kükürt(S)	1.21
Fosfor (P ₂ O ₅)	0.56
Mangenez (Mn)	0.14
Çinko(Zn)	0.08
Demir (Fe)	0.09
Alüminyum (Al)	0.03
Sodyum (Na)	0.06
Silikon	0.13
Boron (B)	0.04

3.7.4. Pirinç Kabuğu (Çeltik)

Pirinç, önemli bir tahıl ürünüdür. Üretilen pirinçler işlendikten sonra, kabuklarından ayrıldığında % 20 kavuz elde edilmektedir. Pirinç kabuğu yüksek oranda silika içermektedir. Çizelge 3.5’te pirinç kabuğunun kimyasal bileşimleri verilmektedir. Besin değeri düşük olduğu için, yem olarak ta kullanılmamaktadır. Bunlar yakılarak,

inşaat sektöründe kolanların, mukavemetini arttırmak, amacıyla veya biokütle olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 3.5. Pirinç kabuğunun kimyasal bileşimi.

Elementler	Miktarı (%)
SiO ₂	96,34
K ₂ O	2,31
MgO	0,45
Fe ₂ O ₃	0,2
Al ₂ O ₃	0,41
CaC	0,41

3.7.5. Rejenere Kauçuk (Granül)

Vulkanize olmuş bir kauçuğu ikinci kez şekilendirilmesi veya ham kauçuk olarak kullanılması mümkün değildir. Bu yüzden kaçuklar granül haline getirilmektedir. Granül haline getirilen kauçuklar, genellikle otomobil lastiklerinde kullanılan, isopren yada butadien içeriğine sahip lastiklerdir.

Araç lastiklerinin granül haline gelmesi, bıçaklar yardımıyla fiziksel bir yöntemle yapılmaktadır. Kimyasal analiz sonucunda elde edilen rejenre kauçukun kimyasal bileşimleri Çizelge 3.6'da gösterilmiştir. Kauçuklar içerisinde homojen bir dağılım sergilediği için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 3.6. Rejenere kauçuğun kimyasal bileşimi.

Elementler	Miktarı (%)
Kükürt (S)	2.02
Hidrojen (H)	6.97
Oksijen (O)	2.21
Karbon (C)	88.20
Azot (N)	0.59

Kükürt vulkanizasyonu ile ham elastomer, parçalanmış olan kauçuk parçalara bağlanmaktadır. Bağlanma özellikle ozon wax ya da antioksidan denilen ve çapraz bağları kapatan kimyasalların daha az kullanıldığı kauçukta daha başarılıdır. Bu yüzden diğer kauçuklarla karıştırılarak kullanılmaktadır.

Rejenere kauçuklar lastik kaplanması ve ayakkabı tabanları başta olmak üzere, birçok kullanım alanına sahiptir. Doğada yok olamayan ve doğaya zarar veren bir malzeme olduğu için, geri dönüşüme önem verilmektedir. Birçok işletme bu durumun farkında olduğu için, az da olsa üretilen elastomer esaslı malzemelerin içerisine, bu malzemeleri belli oranlarda dolgu olarak kullanmaktadır.

3.7.6. Yüksek Fırın Baca Tozu

Yüksek fırının bacalarında biriken kurumlardan elde edilmektedir. Kullanım alanları yok denilecek kadar azdır. Demir çelik endüstrisinde, geri dönüştürülerek kullanılmaktadır. Geri dönüştürülen yüksek fırın baca tozlarının sinterlenerek, tekrar kullanılması üretilen çeliğin kalitesini azaltmaktadır. Yüksek fırın baca tozlarının kimyasal içeriği çok zengindir. Yüksek miktarda SiO₂ ve C içermektedir. Bu maddeler kauçukla çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığından dolayı, elastomer esaslı malzemelerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek fırın baca tozunun, kimyasal bileşimi Çizelge 3.7’de verilmektedir.

Çizelge 3.7. Yüksek fırın baca tozunun kimyasal bileşimi.

Elementler	Miktarı (%)
Fe ₂ O ₃	43.15
Karbon (C)	28.29
Kükürt (S)	0.56
Al ₂ O ₃	2.18
SiO ₂	7.88
CaO	2.96
MgO	0.52
Na ₂ O	0.01
K ₂ O	0.75
ZnO	0.42
MnO	0.88

3.7.7. Karbon Siyahı

Karbon siyahı yarı grafit yapılı, kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımını, elastik modülünü, aşınma dayanımını ve yırtılma dayanımını arttıran, amorf bir karbondur. Karbon siyahı, sıvı ve gaz hidrokarbonların ısı ile parçalanması sonucunda elde edilmektedir. Karbon siyahının spesifik yüzey alanı 900-14300 m²/g

arasında değişmektedir (Gent, 1992). Genel olarak, karbon siyahı özelliklerinin her biri, işlenebilirliğe ve vulkanize edilmiş ürüne de etki etmektedir. Tane boyutu küçük ise, vulkanizasyon sonrası ürünlerde sertlik, aşınma, kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğinde artışa, elastikiyet modülünde ise azalmaya neden olmaktadır. Tane boyutu arttıkça, yüzey aktifliği azalmakta ve mukavemetlendirme etkisi azalmaktadır (Semaan, 2002).

Karbon siyahı taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, yığınlar oluştururlar. Bu yığınlar üzüm salkımı gibi gözüükürler ve yapıyı temsil ederler. Yığınlaşma ne kadar fazla ise, yapı o derecede mukavemeti yüksektir (Semaan, 2002). Karbon siyahı üretim şekillerine göre, fırın siyahı, kanal siyahı ve termal siyahı olmak üzere üçe ayrılmaktadır.

3.7.8. Silikatlar

Kauçuk endüstrisinde kullanılan karbon siyahından ve silikalardan daha sonra silikatlar gelmektedir. Kauçuklarda mukavemet verici dolgu olarak kullanılmaktadır. Endüstride en çok kullanılanları ise, sodyum alüminyum silikat ve kalsiyum silikattır.

3.7.8.1. Sodyum Alüminyum Silikatlar

Zeolex kaolinden yapılı ve rejenere edilmiş kaolin diye adlandırılmaktadır. Fakat killerle aynı grupta değildir. Çünkü daha ince tanelidir ve daha iyi takviye özelliklerine sahiptir. Zeolex, kalsiyum silikat gibi yüksek özelliklere sahiptir. Fakat kalsiyum silikatla karıştırıldığında, karışım kolaylığı nedeniyle çok daha fazla tercih edilmektedir. Takviye özellikleri, yırtılma dayanımı ve esneklikliği hidrate silikalara çok yakındır (Boşnak, 2010).

3.7.8.2. Kalsiyum Silikatlar

Kalsiyum silikat, sodyum silikat çözeltisine kalsiyum klorür ilavesi edildikten sonra, çöktürülmesiyle elde edilmektedir. Kalsiyum silikat ince taneli ve iyi mukavemet özelliğine sahiptir (Öztürk, 2008).

3.7.9. Kaolen (Kaolin)

Endüstriyel alanında en çok kullanılan dolgu malzemelerinden bir tanesidir. Malzeme maliyetini azaltmak, hemde kauçuk malzemeyi kısmen mukavemetlendirmek için kullanılmaktadır. Kauçuk malzemelerde aşınma direncini, sertliği, kopma dayanımını artırmaktadır. Kauçuk sektöründe kaolinleri, sert ve yumuşak olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür.

Sert kaolinler, yumuşak olanlara göre daha fazla kopma dayanımı ve elastikiyet modülüne sahiptirler. Sert kaolinlerin yüzey alanları 2200-2600 m²/g iken, yumuşak olanların yüzey alanı 800-1500 m²/g'dır. Kauçuk karışımlarına oldukça kolay katılabilmektedir.

Yumuşak kaolinin tane boyutu 2 µm'nin üzerindedir. Sert kaolin ise daha beyaz renkli ve tane boyutu 2 µm'den küçüktür. Sert kaolin kalsine edildiğinde, rengi daha beyazlaşır ve mukavemetlendirici özelliği artmaktadır. Asidik özelliğe sahip olduğundan dolayı, vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirmektedir. Sert ve yumuşak kaolen asitlere dayanıklı olduğundan dolayı, tank kaplama karışımlarında kullanılabilir (Akçakale, 2008).

3.7.10. Kil

Kil, tabiatta bulunan feldispat ve alüminyum silikat (kaolin) minerallerinin ısı parçalanmasından elde edilmektedir. Kalsiyum karbonat gibi çok kullanılan, beyaz bir dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliğini ve orta derecede aşınma direncini arttırmaktadır. Kilin kopma dayanımına etkisi kalsiyum karbonata göre daha azdır. Ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlarda, kopma dayanımı, sertlik ve elastikiyet modülüne etki ederek yüksektir. Bu etki kilin yumuşak ve sert oluşuna göre farklılık göstermektedir.

Killer, asidik özelliğe sahip olduğundan vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirmektedir. Bunu önlemek için karışımların içerisine düşük oranda trielonamin veya dietilenglikol ilave edilmektedir. Ayrıca, asitlere karşı dayanıklı olduğundan

başlıca kullanım alanları, tank kaplama, yakıt hortumları, araç döşemesi ve ayakkabı tabanları üretiminde kullanılmaktadır.

3.7.11. Talk

Talk, kimyasal bileşim olarak magnezyum alüminyum silikattır. Talk tane yapısına göre, tabakalı veya granül iğne lifli tanelerin birleşimi şeklindedir. Tabakalı (Platy Talc) talk pahalı olmasına rağmen, yüksek mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Nem tutmazlar düşüktür (Akçakale, 2008).

Vulkanizasyon sonrası ürün, dayanımı ve elastikiyet modülü kalsine edilmiş killerden daha yüksektir. Ancak hidratize silikatlardan düşüktür. Granül iğne lifli tanelerden oluşan talk, inert bir dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

3.7.12. Beyaz Pigmentler ve Boyalar

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

3.8. KAUÇUKLARDA KULLANILAN KATKI MALZEMELERİ

Kauçuğa belli özellikler sağlamak için belirli (% 1-10) oranlarda karışıma ilave edilen malzemelerdir. Katkı malzemeleri kauçukta bağ yapma, pişirme sırasındaki sertleşmeyi önleme veya çiğ hamurun yaşlanma özelliğini artırmak için kullanılmaktadır. Bu malzemeler, vulkanizasyon malzemeleri (hızlandırıcılar, aktivatörler, geciktiriciler), yumuşatıcılar (yağlar), işlem kolaylaştırıcılar (hidrokarbonlar, yağ asitleri, sentetik reçineler, organik thio karışımlar), yaşlanma önleyiciler ve koruyucular (antiozanat, antioksidant), şişiriciler, boya malzemeleri (pigmentler), koku vericiler ve özel amaçlı malzemelerdir.

3.8.1. Plastikleştiriciler (Yumuşatıcılar)

Doğal veya sentetik kauçuklar ilk hallerinde uzun zincirli molekül yapısında ve oldukça serttir. Kauçuk, bir merdaneden birkaç kez geçirildiğinde, uzun molekül zincirler bölünerek kısa zincirler haline dönüşmektedir.. Havadaki oksijende bu kopmayı hızlandırır. Bu işlem sırasında karışıma yumuşatıcı veya plastikleştirici malzemeler ilave edildiğinde, kauçuk yumuşar ve plastikleşir (Akçakale, 2008).

Yumuşatıcılar, polimerlere esnekliğini ve işlenebilirliğini iyileştirmek amacı ile, karışıma ilave edilen organik maddelerdir. Polimerlerin yumuşaklığını, uzamasını, düşük sıcaklıkta esnekliğini arttırmaktadır. Ayrıca moleküller arası bağların yoğunluğu ve camsı geçiş sıcaklığını düşürmektedir (Dasgupta, 2007).

Yumuşatıcılar, karışımların üretiminde, dolgu malzemeleri kadar önemlidir. Karbon siyahı ile birlikte, yüksek oranda kullanıldığından, karışımın maliyetini de azaltmaktadırlar. İşleme sırasında, karışımın akıcılığını arttırarak, enerji tasarrufu da sağlamaktadırlar. Dolgu malzemelerinin karışım içinde kolayca dağılmalarını sağlamaktadırlar. Kauçuk karışımının işlenmesini kolaylaştırmakta ve yapışkanlığını arttırmaktadır. Düşük sıcaklıklarda, kauçuğun fiziksel özelliklerini (özellikle uzama ve elastikiyet modülünü) iyileştirir ve elektrik iletkenliğini arttırırken, yanmazlık özelliğinin de geliştirirler (Öztürk, 2008). Genel olarak yumuşatıcıların lastik hamurlarındaki fiziksel özellikleri ve işleme etkileri, Çizelge 3.8’de verilmektedir (Rodgers, 2004).

Çizelge 3.8 Yumuşatıcıların kauçuk karışımlarına etkisi (Rodgers, 2004).

Fiziksel özelliklerine etkisi	İşleme etkisi
Sertliği azaltır, Uzamayı azaltır, Kalıplamayı kolaylaştırır, Esneme özeliğini arttırır, Kopma mukavemetini arttırır.	Viskozite azaltır, Dolguları dağılımı kolaylaştırır, Homojen dağılım sağlar, Enerji tasarrufu sağlar, Karıştırma sıcaklığını azaltır, Çiğ hamur yapışkanlığını arttırır.

Yumuşatıcıların, küçük taneli molekülleri, elastomerlerin molekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttırmaktadır. Karışımdaki yumuşatıcı oranı arttıkça, karışımın sertliği, kopma, yırtılma dayanımı ve viskozite azalırken, uzama oranı artmaktadır. Ayrıca yumuşatıcılardan ayrıca elastomerle uyuşma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımını artırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri de beklenmektedir (Warrington, 1994; Babbit, 1978; Şahin, 2001).

Yumuşatıcılar elde edilmiş şekline göre sınıflandırılırlar. Bunlar, hayvansal, bitkisel, petrol artıkları, esterler, eterler, kömür ve benzer katranlardır. Kauçuk malzemelerde yumuşatıcılar kullanılırken, dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır. Asidik yumuşatıcılar, vulkanizasyonu geciktirdiği için kullanılmamalıdır. Uçucu malzemeler zamanla kauçuk karışımındaki sertliğe neden olurken, fazla kullanılması da mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir.

3.8.2. Koruyucu Maddeler (Stabilizörler)

Elastomerlerin özelliklerinin gerek karışımın hazırlanmasından sonra, gerek ürünün elde edilmesinden sonra, dış etkenlerden (ısı, ışık, zehirli maddeler vb.) dolayı zaman içerisinde değişikliğe uğramasına, yaşlanma denilmektedir. Bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılma hale gelme, yapışkan hale gelme, yumuşama, kabuk bağlama gibi durumlarda görülmektedir. Elastomer zincirlerinde doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artmaktadır. Kauçuk malzemeler yaşayan malzemelerdir. Eğer doymamışlık fazlaysa (vulkanizasyon sırasında), az sayıda çift bağlar reaksiyonu olmaktadır. Çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer reaktif malzemelere karşı hassastırlar. Kükürt ile reaksiyona girerek, sertleşmeye neden olmaktadır (Brydson, 1988).

3.8.3. Yaşlanma Önleyiciler

Malzemeler de zaman içerisinde herhangi bir etki olmaksızın yaşlanarak, fiziksel ve kimyasal bozulmalara uğramaktadır. Bu bozulmalar sonucunda, malzeme özelliğini kaybederek, içinde veya yüzeyinde çatlakların oluşması, sonucu sertleşerek

kırılmaktadır. Polimerdeki doymuşluk oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı direnç de artmaktadır. Yaşlanmanın önüne geçmek ise mümkün değildir. Fakat yaşlandırmayı geciktirici önlemler alınarak, polimer malzemenin ömrü uzatılabilmektedir. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma, sertleşmeye ve kırılabilirliğe yol açmaktadır. Bu durumlar göz önüne alındığında, polimerlere % 2 oranında yaşlanmayı geciktirici malzeme ilave edilmektedir.

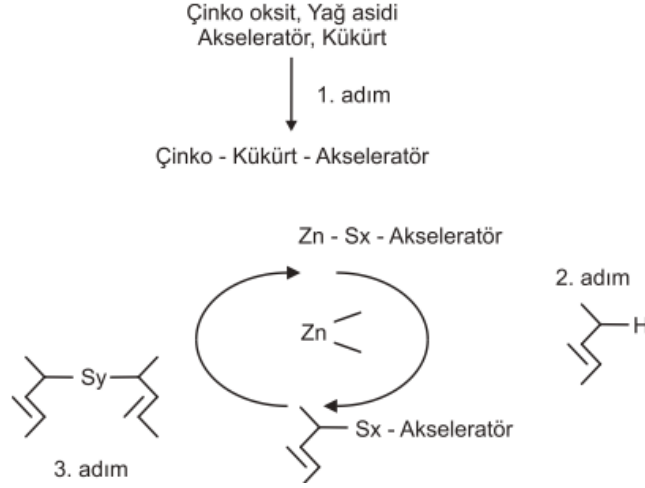
Genellikle beyaz dolgularda, güneş ışınlarında bulunan ultraviyole ışınların malzeme yüzeyinde oksidasyonu hızlandırması ile malzemede çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar karbon siyahının kullanıldığı siyah dolgulu karışımlarda, görülmez. Siyah karışımlarında kullanılan karbon siyahı, içeriğinde bulunan karbon atomları kauçuk karışımında 4 bağ yapar. Karışımın tokluğunu artırdığı için oksijenle yada ozonla bağ yapmasını engellemektedir.

Ozon ve oksidasyona karşı aminler ve türevleri kullanıldığında malzemelerin yaşlanma etkisi azalmaktadır. Bunların dışında fenol ve türevleride kullanılmaktadır. Aminler kadar etkili olmasa da, elastomer malzemelerde yaşlanmayı geciktirici etkiye sahiptirler.

3.8.4. Çinko Aktif

Karışım içerisinde pişiricileri aktif hale getirmek ve vulkanizasyonu hızlandırmak için kullanılmaktadır. Kimyasal yolla elde edilen ve yüzey alanı 1300 m²/g olan bir çinko oksittir. Çinko oksit oranı genellikle % 93–95 arasındadır. Kauçukta çözünürlüğü iyi olamadığı için, stearik asit ile birlikte kullanılarak çapraz bağ oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Aktif dolgulu karışımlarda % 5'e kadar, aktif olmayan dolgularda ise % 3'e kadar çinko aktif kullanılmaktadır.

Başlangıçta, kauçukta dolgu malzemesi olarak kullanılan çinko aktif, daha sonra aktivatör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bununla birlikte, kauçuğa yüksek esneklik kabiliyeti, ısı dayanıklılığı ve yüksek ısı iletkenliği sağlamaktadır. Şekil 3.21'de çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki görevi şematik olarak ifade edilmektedir.



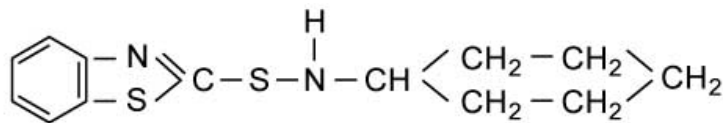
Şekil 3.21. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki görevi (Babapoar, 2013).

3.8.5. Stearik Asit (Stearin)

Stearin (stearik asit) elastomerlerde yağ asidi olarak kullanılmaktadır. Sürtünmeyi azaltmak için kullanılmakla beraber, çapraz bağ oluşumunda etkilidir (Şekil 3.21). Aktif çinko ile kullanıldığında çapraz bağ oluşumunu kolaylaştırmaktadır. % 2'ye kadar ilave edilmektedir. Türkiye stearik asidi, Endonezya ve Malezya'dan ithal edilmektedir. Çinko oksit ve stearik asit birleştirilerek kompleks aktivatörü oluşturmaktadır. Bu kompleks aktivatör hamurda çözünmektedir. Çözünen ürün daha sonra kükürdü, kauçuk zincirine transfer etmektedir.

3.8.6. N-Cylonexyl 2 Benzothiazolesulpenamide (CZ)

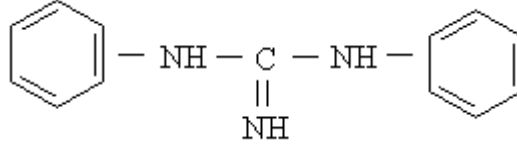
Vulkanizasyon işleminde, Kükürt ve ultra hızlandırıcılar ile birlikte orta grup hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Vulkanizasyon süresini kısaltırken, kauçuğun sertliğini de arttırmaktadır (granül çapı 2 mm). Kimyasal formülü $C_{13}H_{16}N_2S_2$ şeklindedir. Molekül yapısı Şekil 3.22'de gösterildiği gibidir. Doğal ve yapay kauçuklarda en çok kullanılan aktivatörlerin başında gelmektedir.



Şekil 3.22. CZ katkı maddesinin molekül yapısı (Öztürk, 2008).

3.8.7. Difenil Guanidin (DPG)

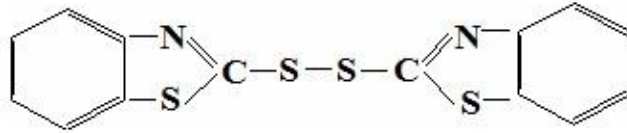
NR ve SBR karışımlarında, tiyazoller ve sulphenamides ile ikinci bir hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır, Difenil guanidil % 94 saflıkta ve beyaz toz şeklindedir. Granül çapı 1,5-2,5 mm'dir. Kükürt ve diğer hızlandırıcılar ile birlikte kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $C_{13}H_{13}N_3$ dür. Kauçuklarda kullanıldığında, kıvam ve hacim artırıcı (şişiriciler) özelliğe sahiptir. Şekil 3.23'de difenil guanidin katkı maddesinin molekül yapısı verilmektedir. Genellikle tane boyutu 1,5-2,5 mm arasındır. Yumuşak yapısından dolayı karışımda kolaylıkla ezilmekte ve karışımın renginde her hangi bir değişime yol açmamaktadır.



Şekil 3.23. DPG katkı maddesinin molekül yapısı (Öztürk, 2008).

3.8.8. Dibenzothiazole Disulfide (DM)

Gri-beyaz veya açık sarı renkli, granül şeklindedir. NR, IR, SBR, NBR, EPDM, IIR tipi kauçuklarda kür zamanını kısaltmak, plastikleştirici bir özellik katmak ve pişmeyi geciktirmek amacıyla kullanılmaktadır. Genellikle, polimerlerin sentezinde ikincil (DPG) hızlandırıcı ile birlikte kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $C_{14}H_8N_2S_4$ dür. Kullanım alanları, ayakkabı tabanları ve otomobil lastikleridir. DM katkı malzemesinin molekül yapısı Şekil 3.24'de gösterilmektedir.



Şekil 3.24. DM katkı maddesinin molekül yapısı (Öztürk, 2008).

3.8.9. Polietilen Glikol (PEG 4000)

Beyaz dolgulu kauçuk malzemelerde emülgatör, stabilizatör, yağlayıcı, çözücü, dispergatör, ayrıştırıcı, plastikleştirici ve kıvam artırıcı olarak kullanılmaktadır. Silikalı karışımlarda, silikanın kauçuk içerisinde daha iyi yayılması ve çapraz bağ yoğunluğunu arttırması için karışıma ilave edilmektedir.

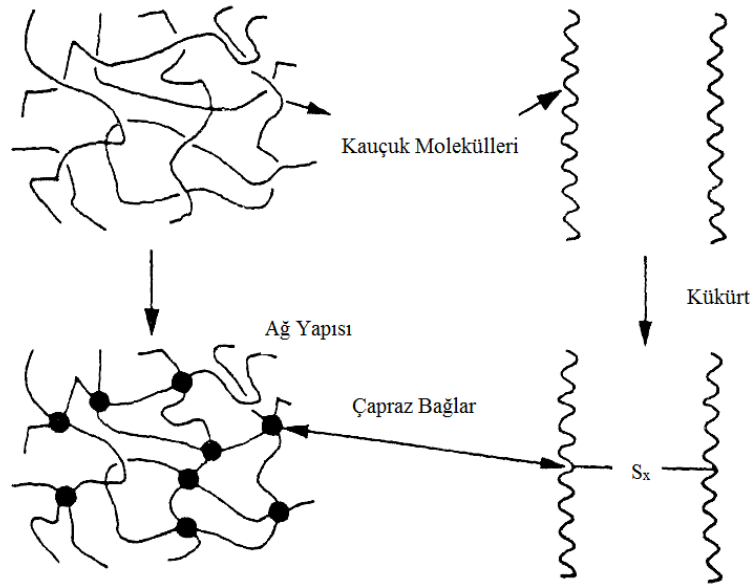
3.8.10. Kükürt

Yüksek elastikiyet modülü ve iyi mekanik özellikler elde etmek için kauçukta çapraz bağ oluşumu sağlamaktadır. % 99,5 saflıkta ve asidik maddeler taşımamaktadır. Tek başına kükürt kullanımında vulkanizasyon süresi 4-5 saate kadar uzamaktadır. Fazla kullanımı, üretilen malzemenin zaman içerisinde beyazlamasına (kuma), malzemenin aşırı sertleşmesine ve yaşlanmasına sebep olmaktadır.

3.9. VULKANIZASYON (ÇAPRAZ BAĞLANMA)

Vulkanizasyon, doğal kauçuğun kükürtle reaksiyona girmesi sonucu geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklerin sağlandığı bir işlemdir. Kauçukların yüksek sıcaklıklarda kolay şekil değişimini ve düşük sıcaklıklarda sertleşmesini önlemek için, çapraz bağlanmayı sağlayacak vulkanizasyon işlemi uygulanmaktadır. Kauçukların büyük çoğunluğu molekül zincirlerinde çift bağ içerdiklerinden dolayı, kükürtle çapraz bağlanabilmektedir. Kükürt ile çapraz bağlanma, bugün endüstride kullanılan vulkanizasyon metodudur.

Vulkanize olmadan önce yüksek plastik özellik gösteren kauçuk malzemeler, vulkanizasyon sonrasında, plastik özelliği yerine, elastik bir özellik kazanmaktadır. Şekil 3.25'de kauçuk molekülleri ve kauçuk moleküllerinin kükürt ile yaptıkları çapraz bağlar görülmektedir.



Şekil 3.25. Kauçuk molekülleri ve kauçuk moleküllerinin kükürt ile yaptıkları çapraz bağlar (Öter, 2011).

Vulkanize olan bir kauçuk ile vulkanize edilmemiş bir kauçuk karşılaştırıldığında, vulkanizasyonun mekanik özellikler üzerine belirgin bir etkisi olduğu görülmektedir.

Vulkanize olmamış

Yumuşak
Yapışkan
Düşük mukavemet
Yüksek kalıcı deformasyon
Çözünür
Isıdan etkilenir
Termoplastik özellikler

Vulkanize olmuş

Sert
Yapışkan değildir
Yüksek mukavemet
Düşük kalıcı deformasyon
Çözünmez ya da az çözünür
Isıdan az etkilenir
Elastik özellikler

3.9.1. Kükürtle Vulkanizasyon

Kükürt ilk kez doğal kauçuğun vulkanizasyon işleminde kullanılmıştır. Vulkanizasyon; 100 phr polimerin 8 phr kükürt ile karıştırılarak, fırında 5 saat, 140 °C sıcaklıkta pişirilerek ile yapılmıştır. Daha sonraları metal oksit (5 phr çinko oksit) Fatty asit ve organik hızlandırıcılar (0,5–2 phr) ilave edilerek, modern pişirme

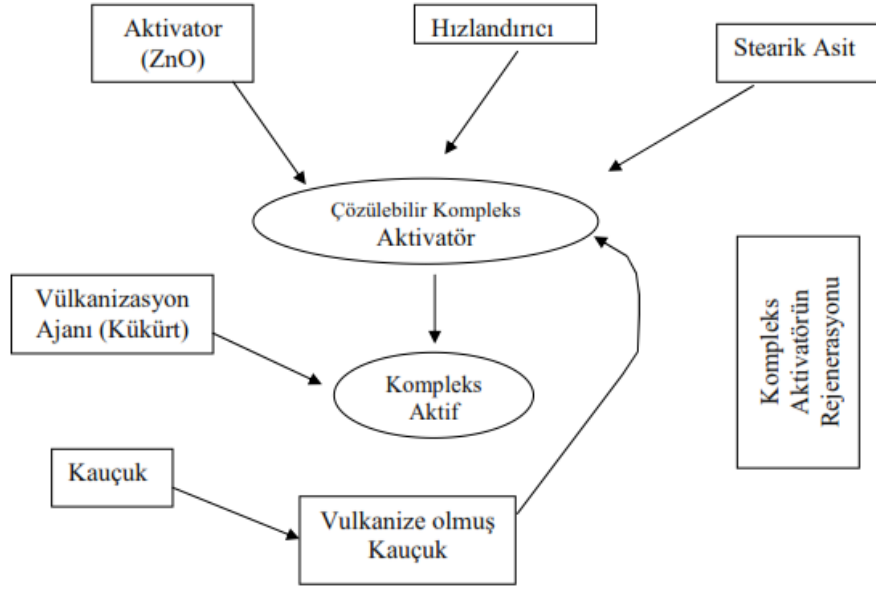
sistemleri oluşturulmuştur. Bu katkı maddelerinin ilavesi ile pişme süresi 2–3 dakikaya indirilmiştir (Akçakale, 2008).

Kükürt tek başına kullanıldığında, vulkanizasyon hızı çok düşüktür. Polisülfür bağlarının varlığından kaynaklanan çok iyi elastiklik özelliklerine rağmen, diğer özellikleri düşüktür. 1906 yılında Oenslager'in anilinin hızlandırıcı etkisini bulması ile kükürdün tek başına kullanılması bırakılmıştır. Günümüzde kükürt, aktivatör ve hızlandırıcılarla beraber kullanılmaktadır.

Kükürt oranı zengin ve yüksek oranda polisülfür köprüler içeren vulkanize olmuş karışımlar, çok iyi elastiklik ve esneme dayanımı göstermektedirler. Fakat yaşlanma dayanımları düşüktür. Diğer yandan kükürt oranı az, etkili veya yarı etkili olarak adlandırılan vulkanizasyon işlemlerinde, ısı dayanımı yüksektir. Özellikle sıcakta basma kuvveti altında, kalıcı deformasyon düşüktür (Curchod, 1984).

3.9.2. Vulkanizasyon Mekanizması

Kauçuğun vulkanizasyonu amacıyla kullanılan malzemelerin başında, kükürt gelmektedir. Uzun polimer zincirlerinin köprüler üzerinden birbirine bağlanması, kükürt ile gerçekleşmektedir. Zincirlerin köprülenmesi benzoil peroksit, mor ötesi ışınla veya iyonlaştırıcı ışınım etkisiyle de sağlanabilmektedir. Kükürtleme, kauçuğun esnekleşmesini ve yaşlanmaya karşı dirençli olmasını sağlamaktadır. Kauçuk sektöründe % 1–5 arasında kükürt kullanılmaktadır. Şekil 3.26'da vulkanizasyonun genel şeması gösterilmiştir. (Soyubol, 2006)



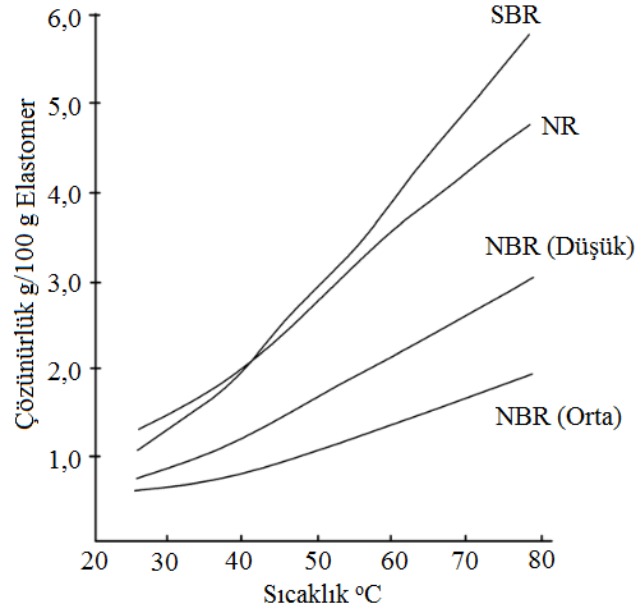
Şekil 3.26. Vulkanizasyonun şematik gösterimi (Soyubol, 2006).

Kükürtle vulkanizasyon işleminde, ağırlıkça 100 birim kauçukta 0,5-3 birim arasında kükürt kullanılmaktadır. Çinko oksit için bu oran 1-5, stearik asit için, 1-3 birimdir. Ayrıca farklı tipte hızlandırıcılar da toplamda 3 birime kadar ilave edilmektedir. Diğer yandan, hızlandırıcılar ile kükürt oranı ters orantılıdır. Sentetik kauçuklarda, doğal kauçuğa göre daha fazla hızlandırıcı kullanılmaktadır (Akçakale, 2008). Çizelge 3.9’da vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları görülmektedir.

Çizelge 3.9. Vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları (Akçakale, 2008).

Vulkanizasyon Maddesi	Kullanım (%)
Çinko Oksit	2-10
Stearik Asit	1-4
Kükürt	0,5-4
Akseleratör	0,5-10

Çinko oksit, en çok kullanılan aktivatör olmasına rağmen, kauçukta çözünürlüğü düşük olduğu için, stearik asit ile birlikte kullanılmaktadır. Çinko oksit ve stearik asit birleştirilerek kompleks aktivatörü oluşturmaktadır. Bu kompleks aktivatör hamurda çözünmektedir. Bu ürün daha sonra, kükürdü kauçuk zincirine transfer etmektedir. Şekil 3.27’de NR, SBR ve NBR kauçuklarında kükürdün sıcaklığa göre çözünürlüğü görülmektedir.



Şekil 3.27. Kükürdün NR, NBR, SBR tipi elastomerlerdeki çözünürlüğü (Soyubol, 2006).

Vulkanizasyonda kullanılacak kükürt, mümkün olduğu kadar saf olmalı ve başka maddeler içermemelidir. Kül oranı en fazla % 0,5 ve tane boyutunun ise orta boy olması tercih edilmektedir.

3.9.3. Vulkanizasyon Kimyasalları

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

3.9.3.1. Aktivatörler

Hızlandırıcıların aktivasyonunu gerçekleştiren yani hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan maddelere aktivatör adı verilir (Öztürk, 2008). Aktivatörler vulkanizasyon ajanları ile birlikte kullanıldıklarında, vulkanizasyon hızını arttır ve çapraz bağ oluşum süresini ise azaltmaktadırlar.

Aktivatörler doğal kauçuğu, CaO, MgO, PbO, ZnO gibi metal oksitlerle takviye etmek veya boyamak isteğiyle, tesadüfen bulunmuştur. Aktivatörler, karışım içindeki pişiricileri aktif hale getirmek için kullanılmaktadır. Günümüzde en çok kullanılan çinko oksittir. Metal oksitler dışında, Stearik Asit de aktivatör olarak kullanılmaktadır (Brydson, 1988).

3.9.3.2. Geciktiriciler

Elastomerlerin kükürt ile vulkanizasyonunda, ön vulkanizasyon zamanının kısa olması yanma güvenliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ön vulkanizasyon zamanını artırmak için geciktiriciler kullanılmaktadır. Kauçuk sektöründe en çok siklohekziltiyoftalimide (PVI) kullanılmaktadır (Babapour, 2013).

Geciktiriciler kaçuğun kavrulmasını engelleyerek, vulkanizasyon hızını düşürmektedirler. Erken vulkanizasyon, önleyicilerin yetmişli yıllarda bulunmasıyla, vulkanizasyona başlama sorunları giderilmiştir.

3.9.3.3. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılmaktadır. Hızlandırıcı ve aktivatörler, aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu kompleks de kükürt ile aktif bir sülfürizasyon ajanı oluşturmaktadır. Bu aktif ajan polimer zincirler arası çapraz bağlanmayı sağlamaktadır. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır (Öztürk, 2008). Hızlandırıcılar, pişme hızını ve verimi arttıran organik malzemelerdir. Hızlandırıcıları, vulkanizasyon hızlarına göre 4 sınıfa ayrılmaktadır.

- Yavaş hızlandırıcılar, Sülfenamid türü hızlandırıcılardır,
- Orta hız hızlandırıcılar, Difenilguanidin ve heksametilentetramin türü hızlandırıcılar,
- Yarı-ultra hızlandırıcılar, 2-Merkaptobenzotiyazol (MBT) ve benzotiyazildisülfid (MBTS) türü hızlandırıcılar,

- Ultra hızlandırıcılar, thiuram, ditiyokarbamat ve ksantat türü hızlandırıcılar.

3.9.3.4. Şişiriciler (Gözenek Yapıcılar)

Kauçukların içyapısındaki gözenek sayısını artırmak için kullanılan, organik ve inorganik malzemelerdir. Bu malzemeler oda sıcaklığında kararlı, yüksek sıcaklıkta ise gaz (N_2 ve CO_2) halindeki malzemelerdir.

Şişiriciler, normal oda sıcaklıklarda stabil durumdadır. Sıcaklığın, etkisiyle bozunarak gaz çıkışına sebep olmaktadır. Özellikle azot gazı çıktığında hacim genişlemesi, gözenekli ve esnek bir yapı oluşturmaktadır. Organik yapıdaki şişiricilerin ortak özelliği, elastomer malzemeler içerisinde kolay dağılabilmeleri (homojen) ve gözenekli bir yapı oluşturmalarıdır.

3.9.3.5. Koruyucular

Polimer malzemelerin, tokluğunu artıran kararlı bir şekilde kalmasını sağlayan malzemelerdir. Elastomer malzemeleri, ozon ve oksijene (oksidasyon) karşı koruyan malzemeleridir. Ayrıca koruyucu malzemeler, polimer malzemelerin yaşlanma sürelerini de uzatmaktadır.

3.9.3.6. Zararlı Bağ Önleyiciler

Malzemeler, birbirinden elektron alarak veya vererek, bir birleriyle iyonik bağ yaparlar. Bu durumu önlemek veya kontrolü bir şekilde istenilen bağı yaptırarak, malzemelerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi kontrol altına alınmaktadır. Örneğin, arilaminle ve fenoller kullanılarak yükseltgenmenin önüne geçilebilmektedir. Özellikle çift bağ içeren kauçuklarda, oksijen polimer zincirlerinin parçalanmasına, çapraz bağlanmanın ağırlık kazanmasına ve dolayısıyla sertliğin artmasına neden olmaktadır.

3.9.3.7. Ozondan Koruyucular

Gerilme altında çalışan polimer malzemeler, genellikle ozona karşı daha hassastırlar. Gerilme sırasında oluşan ısı ile birlikte ozon birleşerek yüzde çatlakları meydana getirmektedir. Ozonla birleşmeyi önlemek için, karışıma parafin ve mikro-kristalin vakslar veya bunların yerine p-fenilen diaminlerde kullanılmaktadır.

3.9.3.8. Reçineler

Özellikle butil kauçuk gibi, doymamış özelliğine sahip kauçuklarda kullanılmaktadır. Butil kauçuğun kükürtle yapılan, vulkanizasyon hızının düşük olması, reçinelerle bağ oluşumuna sebep olmaktadır. Polimer malzemelere, ısı ve buhar dayanımı sağlamaktadır. Bu yüzden pişirme tulumları, hortum malafaları ve yüksek ısıda çalışan polimer malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (Soyubol, 2006).

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. KULLANILAN MALZEMELER

Bu çalışmada elastomer malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirmek için, organik ve inorganik malzemeler dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan dolgu ve katkı malzemelerinin, teknik özellikleri, karışımların hazırlanması ve deneysel çalışmalarda kullanılan test yöntemlerine yer verilmiştir.

4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Katkı Malzemeleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerinin hazırlanmasında, hızlandırıcı (akseleratör) olarak % 1 DM (Dibenzothiazole disulfide), % 1 CZ (N-Cyclohexyl-2-benzothiazole), % 1 DPG (Diphenyl guanidine), bağ yapıcı olarak % 3 kükürt ve % 3 çinko aktif, işlem kolaylaştırıcı olarak % 1,5 stearik asit kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de çalışmada kullanılan katkı malzemeleri ve özellikleri verilmektedir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan katkı malzemeleri ve özellikleri.

Katkı Malzemeleri	Ticari İsimleri	Temin Edilen Firma	Yüzey Alanı (m ² /g)	Tane Boyutu (mm)
Çinko Aktif	Çinko Aktif	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	1300	-
Stearik Asit	Stearin	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	-	1,5-2,5-
N-cylonexyl 2 benzothiazole sulpenamide	CZ	Hebi Rongxin Auxiliary Ltd. China/Mainland	-	2
Difenil Guanidin	DPG	Hebi Rongxin Auxiliary Ltd. China/Mainland	-	1,5-2,5
Dibenzothiazole Disulfide	DM	Hebi Rongxin Auxiliary Ltd. China/Mainland	-	1,5-2,5
Polietilen Glikol	PEG 4000	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	-	0,01
Kükürt	Toz Kükürt (Crosor 30 Si-80)	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	-	1,5-2,5

4.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Dolgu Malzemeleri

Bu çalışmada, kauçuk matris malzemesi olarak, doğal kauçuk Ribbed Smoked Sheet (NR RSS3) ve sentetik kauçuk olarak Stiren Butadien Kauçuğu (SBR 1502) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, dolgu malzemesi olarak CaCO₃, SiO₂, odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu kullanılmıştır. Çizelge 4.2’de çalışmada kullanılan kauçukların ve dolgu malzemelerinin teknik özellikleri verilmektedir.

Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan, dolgu malzemelerinin teknik özellikleri.

Katkı Malzemeleri	Ticari İsimleri	Tedarik Edilen Firma	Yoğunluk (g/cm ³)	Tane Boyutu (µm)
Doğal Kauçuk	NR RSS3	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	0,93	-
Stiren Butadien Kauçuk	SBR 1502	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	0,94	-
Kalsit	Mikronize Kalsit 0-40	Miner Madencilik-Nakliyat Ticaret LTD. ŞTİ. Türkiye/Nevşehir	2,6	25-40
Silika	Egesil BS 20 A	Defne Kauçuk Turizm İthalat İhracat LTD. ŞTİ. Türkiye/İstanbul	2	20-25
Odun Külü (Meşe Ağacı)	-	Kafkas Etliemek Fırını Türkiye/Konya	2,3	20
Pirinç Kabuğu	-	Mustafa SEMİZOĞLU pirinç üreticisi. Türkiye/Samsun	0,4	100
Rejenere Kauçuk	Granül kauçuk	Selçuk Kauçuk Plastik Sanayi Ticaret A.Ş. Türkiye/Konya	1,42	75
Yüksek Fırın Baca Tozu	-	Kardemir A.Ş. Türkiye/Karabük	2,65	45

Odun külü ve yüksek fırın baca tozu polimer malzemelerde dolgu malzemesi olarak, ilk defa kullanılmaktadır. Bu nedenle çalışmada kullanılan odun külü, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu ve pirinç kabuğunun ticari bir kodu yoktur.

4.2. DENEY NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmalar öncesinde, hazırlık amacıyla ön çalışma yapılmıştır. Ön çalışmalarda, orijinal elastomer malzemelerin kimyasal karışımından, Silis (SiO₂) ve Kalsit (CaCO₃) dolguları çıkartılarak, odun külü, pirinç kabuğu (çeltik), rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu (kauçuk miktarına göre % 10, % 20, % 30, % 40 oranlarında % ağırlık) karışıma ilave edilmiştir.

Yapılan ön çalışmada, hazırlanan karışımların çekme ve yırtılma test sonuçları hem TS 5499 standardının, hem de orijinal karışımın test değerlerine ulaşamamıştır. Bunların dışında, üretim maliyetinde de kayda değer bir şekilde azalma olmadığı için, kullanılması planlanan karışımlarda değişiklikler yapılmıştır.

Ön çalışma aşamasında elde edilen sonuçlardan yararlanarak, Orijinal karışıma (toplam kütle için % 10, % 20, % 30 ve % 40 kadar) rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu, odun külü ve pirinç kabuğu dolgu malzemesi olarak ilave edilmiştir (Çizelge 4.3). Üretilen yeni karışımlarda kauçuk miktarının yanında katkı malzemelerinin azaltılmasının, maliyete etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımlar ve ilave edilen dolgu malzemelerinin miktarları.

Karışımlar	O	OK1 (% 10)	OK2 (% 20)	OK3 (% 30)	OK4 (%40)	OP1 (% 10)	OP2 (% 20)	OP3 (% 30)	OP4 (% 40)	OR1 (% 10)	OR2 (% 20)	OR3 (% 30)	OR4 (% 40)	OY1 (% 10)	OY2 (% 20)	OY3 (% 30)	OY4 (% 40)
Dolgular																	
NR	292,5	263,25	234	204,75	175,5	263,25	234	204,75	175,5	263,25	234	204,75	175,5	263,25	234	204,75	175,5
SBR	292,5	263,25	234	204,75	175,5	263,25	234	204,75	175,5	263,25	234	204,75	175,5	263,25	234	204,75	175,5
Çinko Aktif	15,65	14,085	12,54	10,955	9,39	14,085	12,54	10,955	9,39	14,085	12,54	10,955	9,39	14,085	12,54	10,955	9,39
Kükürt	10	9	8	7	6	9	8	7	6	9	8	7	6	9	8	7	6
DPG	5,87	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522
DM	5,87	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522
CZ	5,87	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522	5,283	4,696	4,109	3,522
Stearik Asit	10	9	8	7	6	9	8	7	6	9	8	7	6	9	8	7	6
Silika	195	175,5	156	136,5	117	175,5	156	136,5	117	175,5	156	136,5	117	175,5	156	136,5	117
Kalsit	155	139,5	124	108,5	93	139,5	124	108,5	93	139,5	124	108,5	93	139,5	124	108,5	93
PEG 4000	11,74	10,566	9,372	8,218	7,044	10,566	9,372	8,218	7,044	10,566	9,372	8,218	7,044	10,566	9,372	8,218	7,044
Odun Külü	----	100	200	300	400	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Pirinç Kabuğu	----	----	----	----	----	100	200	300	400	----	----	----	----	----	----	----	----
Rejenere Kauçuk	----	----	----	----	----	----	----	----	----	100	200	300	400	----	----	----	----
Yüksek Fırın Baca Tozu	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	100	200	300	400
Toplam Kütle (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal karışımlar önce, ön karışım için banbury tipi karıştırıcılarda daha sonra son karışım için iki silindirli açık karıştırıcılarda hazırlanmıştır. NR/SBR kauçuklarına farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan elastomer malzemelerin üretimi, Konya Ceran Kauçuk ve Konya Pestil Kauçuk işletmelerinde gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Hamurun Ön Karışımında Hazırlanması (Banbury)

Banbury tipi karıştırıcılar, plastik ve kauçuk sanayinde yaygın olarak kullanılan karıştırıcılardan bir tanesidir. Üst kapaktan karıştırıcı içerisine şarj edilen hammaddeler, üretilen ürünün özelliklerine göre, farklı sıcaklık ve basınçlarda, karıştırılmaktadır. Bu çalışmada, karıştırma işlemleri 80 °C’de karıştırma işlemleri yapılmıştır. Şekil 4.1’de Banbury tipi karıştırıcının görüntüsü verilmektedir.



Şekil 4.1. Banbury tipi iç karıştırıcının genel görünümü.

Deneysel çalışmalarda üretilen numunelerin kimyasal karışımlardaki malzemeler belirli bir sıraya göre karışıma eklenmiştir. Öncelikle, kauçuklar homojenleştirilene kadar birbiriyle karıştırılmıştır. Daha sonra, karışıma dolgu malzemeleri (rejenere kauçuk, yüksek fırın baca tozu, pirinç kabuğu, odun külü) ilave edildikten sonra, kükürt eklenmiştir. Her bir malzeme karışıma, ilave edildikten sonra homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Böylece ön karışım hazırlanmıştır. Üretilen hamur bir gün bekletildikten sonra, açık karıştırıcıda son karışım yapılmıştır

4.3.2. Hamurun Açık Karıştırıcıda Son Karıştırma İşlemi

Banbury de karıştırılan hamurun son karıştırma işlemi açık karıştırıcıda tamamlanmıştır. Kauçuk hamurları 5 dakika boyunca 80 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra içerisine hızlandırıcılar ve işlem kolaylaştırıcılar ilave edilmiştir. Silindir karıştırıcılarda, kauçuk hamuru homejen oluncaya kadar karıştırma işlemi devam etmiştir (yaklaşık 3 dak.). Karışım hamurları hazırlandıktan sonra 1 cm kalınlığında, 200x15cm boyutlarında düz plaka haline getirilmiştir. Şekil 4.2’de son karıştırma işleminin yapıldığı açık karıştırıcının görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.2. Son karıştırma işleminin yapıldığı açık karıştırıcı.

4.3.3. Vulkanizasyon İşlemi

Elastomer tipi kauçukların çapraz bağ oluşumu için vulkanizasyon işlemi yapılmaktadır. Çalışmalarda, vulkanizasyon işleminde kullanılan zaman ayarlı hidrolik pres (alt ve üst plaka ısı kontrolleri ± 1 °C hassasiyetinde) görüntüsü Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3. Vulkanizasyon işleminin yapıldığı Hidroliksan marka pres.

Otomatik zaman ayarlı olan bu presin, ısıtma sisteminde elektrik rezistanslı ısıtıcılar bulunmaktadır. Kullanılan hidrolik presin sıkıştırma basıncı Programlanabilen Lojik Sistem (PLC) ile ayarlanmaktadır. TS 2946 ve TS EN ISO 20344’e göre hazırlanan karışımlar, vulkanizasyon presinde (± 2 °C’ye duyarlı) 160 °C sıcaklıkta ve 16 MPa basınç altında 5 dakika vulkanize edilmiştir.

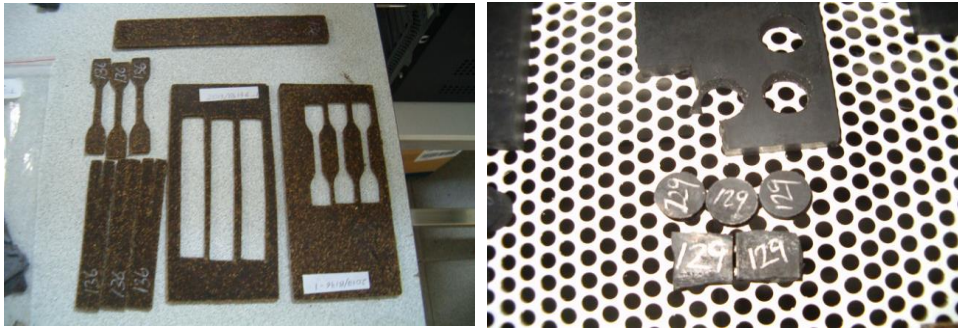
4.3.4. Numune Kesme İşlemleri

Deney numunelerinin üretimi, standartlarda belirtilen boyutlara göre özel olarak yapılmıştır. Kesme işlemlerinde kullanılan numune kesme presleri özel kesici bıçaklara sahip olan bir hidrolik presdir. Test numuneleri TS EN 12772, ISO 4649, TS 4698 ISO 34-1, TS ISO 37'e uygun olarak hazırlanmıştır. Şekil 4.4'te mekanik deney numunelerinin hazırlanmasında kullanılan hidrolik presin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.4. Deney numunelerinin hazırlanmasında kullanılan kesme presleri.

Uygulanan her testde, standartlarda belirlenen numune sayısı kadar numune hazırlanmıştır. Şekil 4.5'de elastomer malzemelerden hazırlanan test numunelerinin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.5. Kesme presinde hazırlanan deney numuneleri.

4.3.5. Katkı Malzemelerinin Karışıma İlave Edilmesi

Deneysel çalışmalarda, laboratuvar tipi Precisa marka XS 220A model 15–30 °C aralığında çalışan ve 0,0001 g hassasiyetle ölçüm yapabilen hassas terazi kullanılmıştır. Hassas terazinin kapasitesi 220 g'dır NR/SBR elastomer kauçuklara ilave edilen katkı malzemelerinin ölçümünde kullanılmıştır. Şekil 4.6'da kauçuk katkı malzemelerinin tartılmasında kullanılan hassas terazi görülmektedir.



Şekil 4.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan hassas terazi.

4.4. DENEYSEL YÖNTEM

Yapılan bütün deneyler ve koşullandırma işlemleri, kauçuk esaslı ayakkabı taban malzemeleri için belirlenen TS, EN ve ISO normlarına uygun olarak PFI Ortadoğu Kalite Kontrol ve Geliştirme Hizmet test laboratuvarında, TASEV laboratuvar ve Teknik Hizmetler Kalite kontrol laboratuvarlarında yapılmıştır.

Testler elastomer malzemeler üretildikten 24 saat sonra yapılmıştır. Numuneler test edilmeden önce standartlara göre, 23 °C'de (± 2 °C Sıcaklık toleransı) ve % 50 bağıl nemde bekletilmiştir.

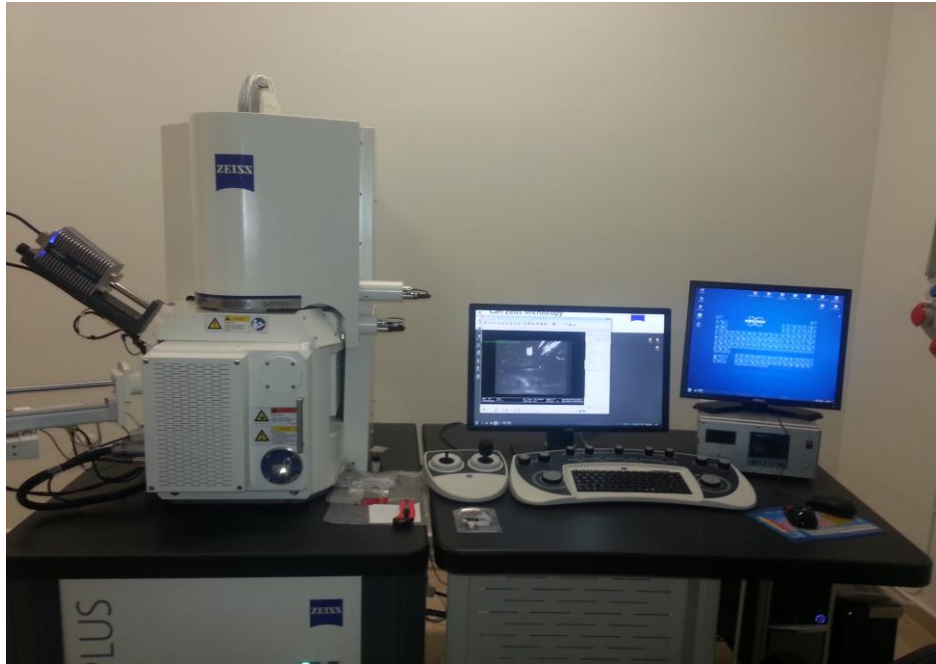
4.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan karışımların mikroyapı incelemelerinde taramalı elektro mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM çalışmalarından önce numune yüzeylerine 10 nm kalınlığında altın kaplama yapılmıştır. Kaplama işleminde Quorum marka Q 150R ES model kaplama cihazı (Şekil 4.7) kullanılmıştır.



Şekil 4.7. Quorum marka Q 150R ES model kaplama cihazı.

Şekil 4.8’de mikroyapı SEM çalışmalarının yapıldığı, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü Analiz Laboratuvarında bulunan Zeiss marka Ultra/ Plus model cihazın görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.8.Taramalı elektron mikroskop cihazı.

4.4.2. Yoğunluk Ölçümleri

Elastomer malzemelerin kolay taşınabilmesi, kolay monte edilmesi ve ilave bir yük getirmemesi gibi özelliklerden dolayı, üretilen malzemelerin hafif olması istenmektedir. Bu nedenle üretilen malzemelerin yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Yoğunluk ölçümlerinde, TS 2827 ISO 2781'ye uygun ölçüm yapan Kern marka ALS-220-4 model bir yoğunluk ölçüm seti kullanılmıştır. Bu yoğunluk ölçüm setinde maksimum 310 g ağırlığına kadar olan malzemelerin yoğunluğu ölçülebilmektedir. Bu cihaz $\pm 0,0001$ g yoğunluk ölçme hassasiyetine sahiptir. Şekil 4.9'da yoğunluk ölçümlerin yapıldığı cihaz görülmektedir.



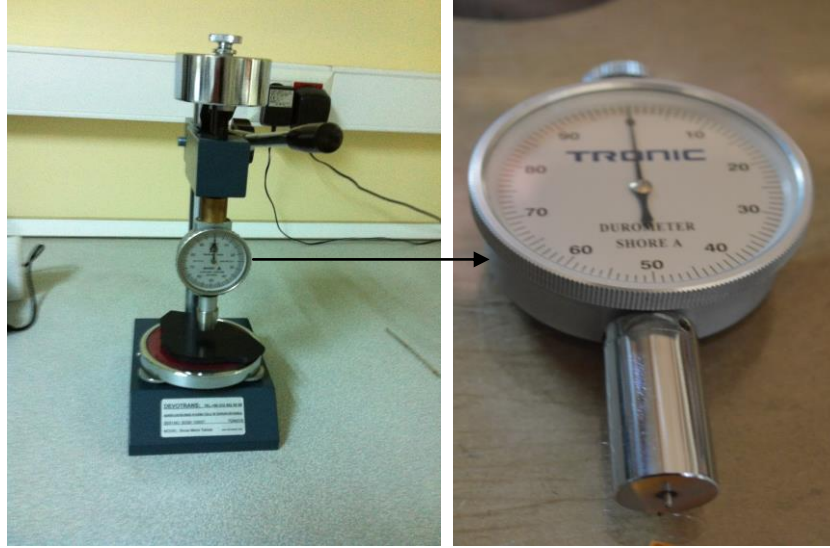
Şekil 4.9. Yoğunluk ölçümünde kullanılan deney düzeneği.

Üretilen karışımların yoğunlukları, Archimets prensibine göre ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, numuneler bir kez havada, sonrada saf su içerisinde tartılmıştır. İki değer bir birine oranlanmasıyla, karışımların yoğunlukları belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk değerleri Eşitlik 4.1'de verilen bağlantı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{m_1}{m_1 - m_2} * d_s \quad (4.1)$$

4.4.3. Sertlik Ölçümleri

Üretilen malzemelerin sertlik ölçümleri, TS EN ISO 868'e göre ölçüm yapan Affri Commerciale marka AFFRI 3001 model cihazda (durometre) gerçekleştirilmiştir. Cihaz 0-100 Shore A arası sertlikleri ölçmektedir (okuma duyarlılığı $\pm 0,5$ 'dir). Durometrede batma ucu, küt bir koni görünümündedir ve ölçüm, düz bir zeminde yapılmaktadır. Sertlik ölçümü tamamlandıktan sonra veriler, Shore A cinsinden elde edilmiştir. Şekil 4.10'da deney numunelerinin sertlik ölçümlerinin yapıldığı durometre görülmektedir.



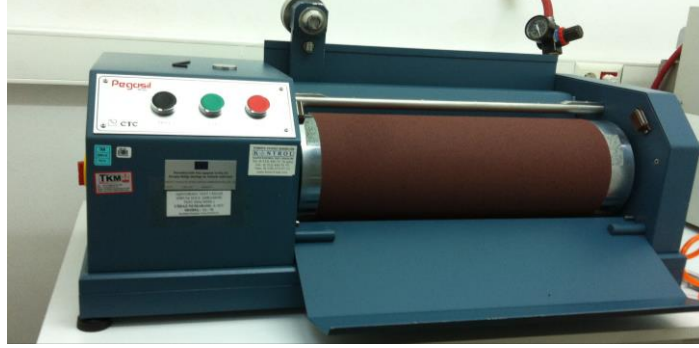
Şekil 4.10. Sertlik ölçümünde kullanılan durometre (Shore A)

Standartlara göre, sertlik ölçümü yapılan malzemelerin kalınlığının 6 mm den büyük ve en az 30 mm çapında olması gerekir. Ayrıca sertlik ölçümleri vulkanizasyon işleminden 48 saat sonra, oda sıcaklığında yapılmıştır. Sertlik ölçümlerinde 5 noktadan alınan sertlik değerinin ortalaması alınmıştır.

4.4.4. Aşınma Testleri

Aşınma testlerinde ayakkabı dış tabanları için aşınma deney metotlarını içeren, ISO 4649 numaralı standart referans olarak kullanılmıştır. Testlerde kullanılan cihaz, Pegasil marka CTC model bir cihazdır (Şekil 4.11). Aşınma numunelerinin kalınlığı 4 mm ve çapı 16 mm dir. Kauçuk kalınlığı için numunenin takıldığı aparat

numunenin zımparaya tam temas etmesini sağlamaktadır. Çalışmalarda 60 mesh alüminyum oksit aşındırıcı zımpara kullanılmıştır.



Şekil 4.11. Deneysel çalışmalarda kullanılan aşınma cihazı.

Aşınma testleri, tambur üzerine yerleştirilen test numunesi 10 N'luk dik bir kuvvet altında 40 metre kayma mesafesi 84 devirde tamamlanmıştır. Standarta göre aşındırılan 5 numunenin ağırlık kaybı ortalaması alınarak aşınma miktarı belirlenmiştir. Aşınma miktarı Eşitlik 4.2'de verilen bağlantı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \times \Delta m_{const}}{Pt \times \Delta m_r} \quad (4.2)$$

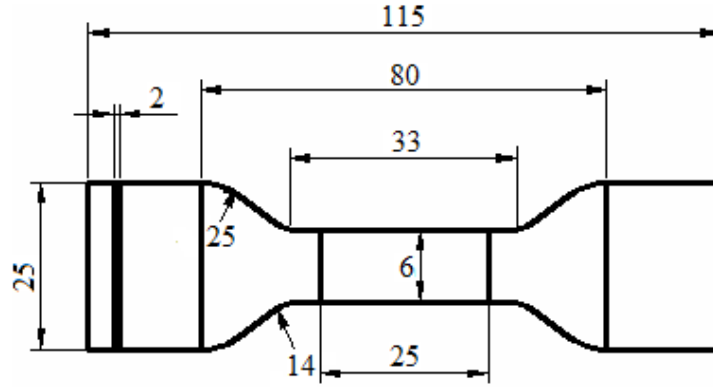
4.4.5. Çekme ve Birim Uzama Testleri

Kauçuk türü malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi, çekme testi sonuçlarına göre yapılmaktadır. Bu çalışmada, tek eksenli bir çekme metodu kullanılmıştır. Kopma dayanımı, kopma anında ölçülen kuvvetin numunenin ilk kesitine oranıdır. Kopma dayanımı ve birim uzaması deneyleri için çekme hızı 10 mm/sn de yapılmıştır. Şekil 4.12'de çekme testlerinin yapıldığı cihaz görülmektedir.



Şekil 4.12. Deneysel çalışmalarda kullanılan çekme cihazı.

Deneysel çalışmalar TS ISO 37 normuna göre Tinius marka H25KS model çekme cihazında yapılmıştır. Genel olarak tahrik sistemiyle çalışan basit çekme deneylerinde kauçuk türü malzemeler için genellikle, papyon numune olarak adlandırılan numune kullanılmaktadır. Şekil 4.13’de çekme numunesinin şekli ve ölçüleri verilmektedir.



Şekil 4.13. ISO 37 standardına uygun çekme deney numunesi.

Test edilecek numune, test levhalarından 115 mm boyunda papyonlar halinde kesilerek hazırlanmıştır. Orta dar bölgesinden 25 mm’lik bir ara işaretlenmiştir. Birim uzama miktarı Eşitlik 4.3’de verilen bağlantı kullanılarak belirlenmiştir.

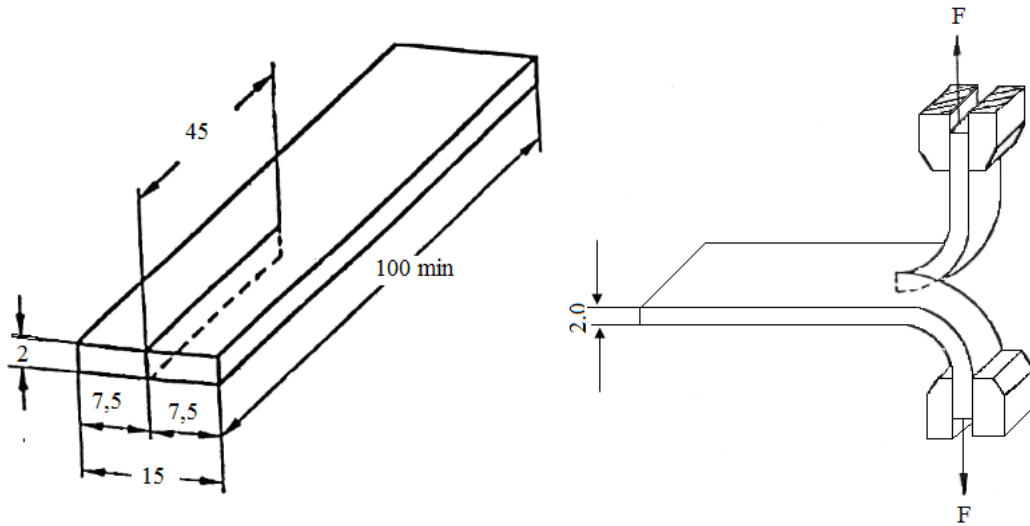
$$\delta = \frac{L_s - L_o}{L_o} * 100 \quad (4.3)$$

Kopma dayanımı uygulanan kuvvetin ilk kesitinin yüzey alanına bölünmesiyle hesaplanmıştır (Eş. 4.4).

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_o} \quad (4.4)$$

4.4.6. Yırılma Testleri

Elastomer malzemeleri için ayakkabı tabanlarına uygulanan ISO 34-1 standartına göre yırılma işlemleri yapılmıştır. Yırılma deneyi numuneleri standartta belirtilen ölçülerde hazırlandıktan sonra çekme cihazında 250 N yük altında $8 \pm 0,8$ mm/sn hızda yırılmıştır. Şekil 4.14’de ISO 34-1’e göre yırılma deney numunesi ve ölçüleri verilmiştir.



Şekil 4.14. TS 4698 ISO 34-1’e uygun yırılma deney numunesi.

Yırılma; pantolon şekilli deney numunelerinin kesiğini yırtmak için gerekli olan kuvvetin deney parçası kalınlığına oranıdır (Eş. 4.5).

$$T_s = \frac{F}{t} \quad (4.5)$$

Yırtılma deneyine hazırlanmış pantolon şeklindeki numunenin çekme cihazı çenelerine bağlanması ve test yöntemi Şekil 4.15’de görülmektedir.



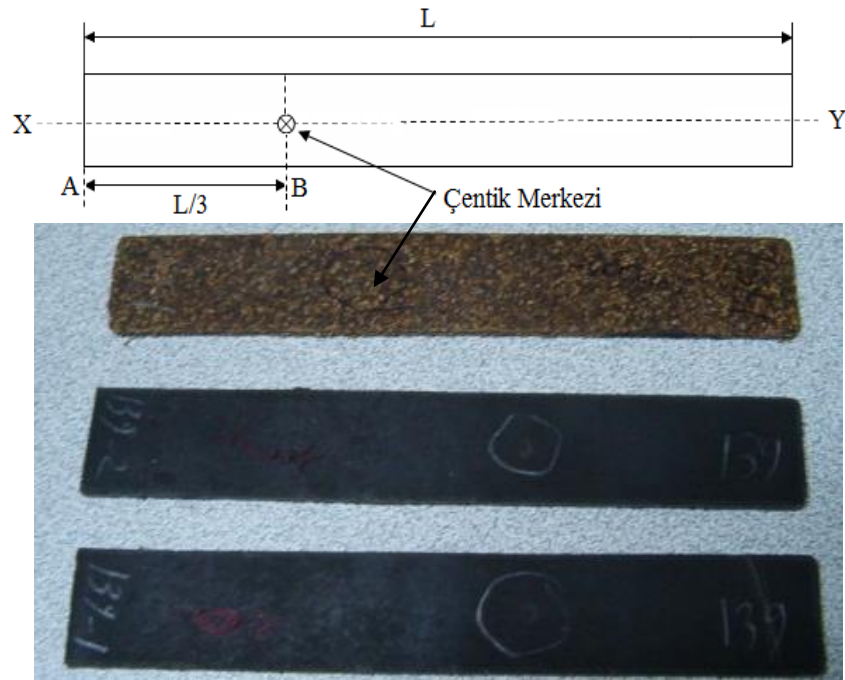
Şekil 4.15. Deneysel çalışmalarda kullanılan yırtılma deney düzeneği.

Standarda göre, yırtılma testleri numune üretimden en az 24 saat sonra yapılmıştır (ortam sıcaklığı 23 ± 2 °C bağıl nem oranı ise % 50’dir). Yırtılma testinde 3 numuneden elde edilen sonuçların ortalaması alınarak karışımların yırtılma dayanımları belirlenmiştir.

4.4.7. Ross-Flex Esnetme Testleri

Elastomer malzemeler esneklik istenilen yerlerde kullanılmaktadır (ayakkabı tabanları otobüs körükleri vb.). Bu nedenle elastomer malzemesinin çatlamaya karşı

dayanımının belirlenmesi için esnetme testleri yapılmaktadır. Test edilen malzeme, 90 °C'lik bir açıyla keski ile küçük bir çentik açıldıktan sonra, bir mihver üzerinde min. 30 000 defa eğilip bükülme çevrimine maruz bırakılmıştır. Kesğin büyüme hızı, malzemenin çatlama eğiliminin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Elastomer malzemelerinin esneme kabiliyetinin belirlenmesinde, TASEV Laboratuar ve Teknik Hizmetlerde bulunan, SATRA marka STM 141/F model Ross-Flex esnetme cihazı kullanılmıştır. Cihaz -35 ile 100 °C sıcaklıklar arasında çalışmaya uygundur. Deneyler TS ISO 4643 standartlarına uygun şekilde yapılmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Ross-Flex esnetme test numunelerinin görüntüsü.

Esnetme testine tabi tutulan numuneler üretildikten 48 saat sonra, % 50 bağıl nem oda sıcaklığında yapılmıştır. Testerde 2 numunedan elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. Şekil 4.17a'da SATRA marka esnetme cihazı, Şekil 4.17b'de ise deney düzeneği verilmiştir.



(a)

(b)

Şekil 4.17. Ross-Flex esnetme cihazı a), Numunelerin cihaza bağlanma şekli b).

4.4.8. Boyut Kararlılığı Testleri

TS EN 12772 standardına uygun şekilde yapılan testlerde, deney numunelerinin ölçüsü 150x25x9 mm dir. Test numunesinin iki kenarına paralel olacak şekilde iki tane kesik atılmıştır. Önceden ısıtılan etüv fırında, 70 °C de 24 saat (1 gün) bekletilmiştir. Numuneler fırından çıkartıldıktan 3 saat sonra iki kesik arasındaki mesafe ölçülerek boyut değişimi hesaplanmıştır. Şekil 4.18a’da deneylerde kullanılan Heraeus Marka, Sınıf 2 model etüv fırını gösterilmiştir. Şekil 4.18b’de ise deney numunelerinin fırın içerisindeki görüntüsü verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.18. Heraeus marka Etüv fırını a), Etüv fırınına yerleştirilmiş numunelerin görüntüsü b).

Elastomer maşzemelerin sıcaklığa karşı sergilediği davranışın belirlenmesi için, boyut kararlık testleri yapılmıştır. Kauçuk malzemeler kullanım sıcaklıklarına göre çekme ya da uzama göstermektedir. Bu nedenle, kauçuk malzemelerin vulkanizasyon sonrası şekil değişimi istenmeyen bir durumdur.

4.4.9. Birim Fiyat Analizleri

Elastomer malzemelerin en büyük problemi maliyetlerinin yüksek ve doğrusal bir artış göstermemesidir. Bu durum hem üretici hem de tüketici yönünden olumsuz bir davranıştır. Özellikle doğal kauçukların sınırlı miktarda üretilebilmesi, bu düzensizliği daha da artırmaktadır. İstenilen miktarda doğal kauçuk üretilmemesi, taleplerin karşılanmamasından dolayı, kauçukların maliyetlerini de arttırmaktadır. Doğal kauçuklar, çok uzun süre depolanamazlar. Bunun nedeni, organik bir malzeme olması, oksidasyona ve doğal yaşlanmaya uğramalarıdır. Bu nedenle de kauçuk fiyatları da değişkendir.

Gerek üretici, gerekse tüketici açısından, fiyat önemli bir unsurdur. Elastomer malzemelerin maliyetinin artması, rekabet gücünü olumsuz yönde etkilediğinde dolayı, fiyat malzeme seçiminde önemli bir etkidir.

Karışımların birim fiyat analizleri yapılırken, karışımlarda kullanılan dolgu ve katkı malzemelerinin fiyatları 1 \$ = 2,05 TL olarak hesaplanmıştır. Karışımlar Konya da üretildiğinden, kullanılan dolgu malzemelerinin, rejenere kauçuk hariç sadece nakliye ücretleri karışımın maliyetine eklenmiştir.

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda kullanılan test numuneleri, NR/SBR tipi elastomer esaslı orijinal ve yeni dolgulu kauçuk karışımlarından hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar dolgu malzemelerine göre odun külü (OK), pirinç kabuğu (OP), rejenere kauçuk (OR), yüksek fırın baca tozu (OY) ve orijinal (O) olarak kodlanmıştır. Elastomer malzemelerin sertlik, aşınma, kopma dayanımı, % uzama miktarı, yırtılma dayanımı ve bükülme (esnetme) özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte, malzemenin yoğunluğu, boyut kararlılığı ve birim fiyat analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, orijinal ve yeni karışımlar olmak üzere 17 farklı karışımdan elde edilmiştir. Orijinal karışım ile yeni hazırlanan karışımlardan elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

5.1. MEKANİK TEST SONUÇLARI

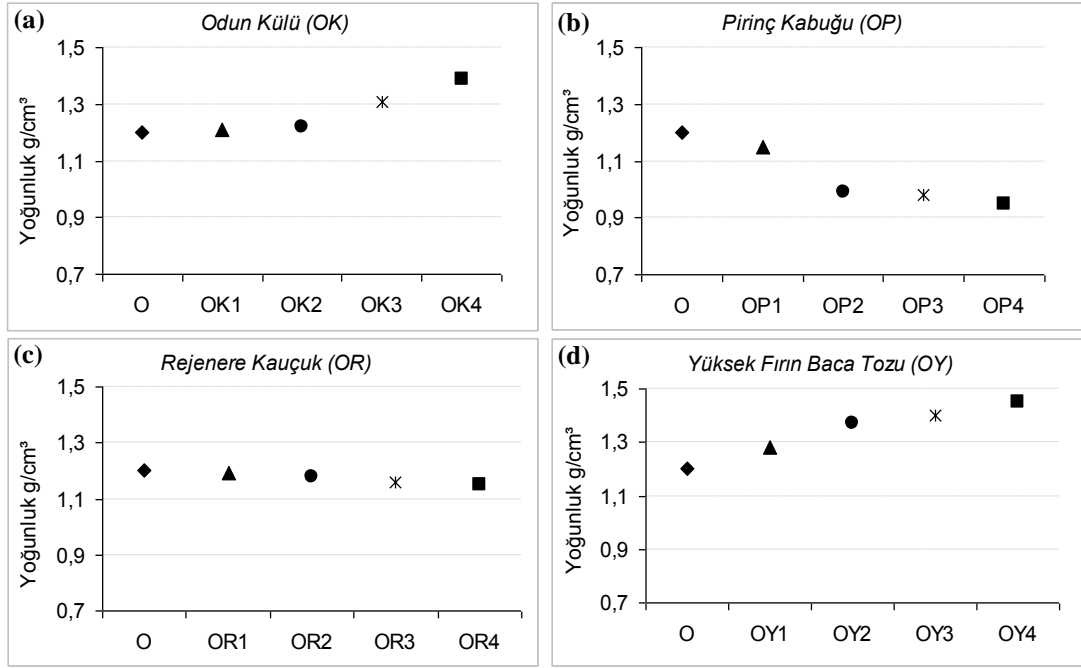
Bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada SiO_2 ve CaCO_3 çıkartılarak yerlerine % 10-% 40 oranında odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu ilave edilerek yeni karışımlar oluşturulmuştur. Ön hazırlık çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre yırtılma ve kopma mukavemetlerinin, TS 5499 standartını sağlamadığı ve Birim fiyat bakımından da kayda değer bir azalma olmadığı belirlenmiştir. Hazırlanan karışımlara uygulanan diğer test sonuçlarının ise TS 5499 standardına uygun olduğu görülmüştür. Elastomer esaslı malzemelerde kullanılan dolgu malzemelerinden beklenen, düşük maliyetin yanı sıra, çekme ve yırtma dayanımlarında yüksek olmalıdır. Bu nedenle orijinal karışımda kullanılan SiO_2 ve CaCO_3 çıkarılmadan odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu ilave edilerek malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir (Siyah dolgulu malzemelerde karbon siyahının, beyaz dolgulu malzemelerde ise SiO_2 dolgusunun çıkartılmayacağı bilinmektedir). SiO_2 dolgusu kauçuk malzeme

içerisinde çapraz bağ yoğunluğunu, yırtılma ve kopma mukavemetlerini artırıcı etkiye sahiptir. Ön çalışmalarda yırtılma ve kopma dayanımının orijinal karışıma göre düşük çıkmasının sebebi de SiO₂ dolgu malzemesiyle ilgilidir. CaCO₃ dolgu malzemesinin ise, elastomer esaslı malzemelerin ısı kararlılığını artırıcı bir etki sağlamaktadır. Bu nedenle, deneysel çalışmalarda kullanılan karışımlar oluşturulurken, dolgu malzemelerinin özellikleri göz önüne alınarak, yeni dolgu malzemeleri, (orijinal karışımın dolguları ile birlikte) karışıma ilave edilmiştir.

5.1.1. Yoğunluk Test Sonuçları

Elastomer malzemenin yoğunluğu, malzemenin kalitesini ve ağırlığını doğrudan etkilediği için, öncelikle numunelere yoğunluk deneyleri yapılmıştır (Elastomer malzemelerin yoğunluğu TS 5499 standardına göre en fazla 1,5 g/cm³ olmalıdır).

Elastomer malzemelerin yoğunluklarının düşük olması, aynı zamanda bu malzemelerin hafif olması anlamına gelmektedir. Yoğunlukları düşük olan bu malzemelerin üretici sektörler tarafından tercih edilmesine sebepdir. Kauçuk malzemeler başta olmak üzere birçok endüstriyel sektörde yapılan araştırmaların amacı, malzemelerin ağırlığını azaltma yönündedir. Ağırlığın düşük olması, elastomer malzemelerde aynı zamanda maliyetide doğrudan etkilemektedir. Bu amaçla üretilen karışımların yoğunluk testi sonuçları, Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların yoğunluk test sonuçları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların yoğunlukları, kullanılan dolgu malzemelerinin türüne ve miktarına göre farklılık göstermektedir. Şekil 5.1’de verilen yoğunluk sonuçları incelendiğinde, içerisine % 10-% 40 odun külü ilave edilen karışımlarda (Şekil 5.1a), odun külü dolgusunun ilavesi arttıkça yoğunluğun arttığı görülmektedir. Bu durum, O karışımına dolgu malzemesi olarak pirinç kabuğu ilave edildiğinde ise tam tersi bir sonuç göstermektedir. O karışımına ilave edilen pirinç kabuğu miktarı (% ağırlık) arttıkça karışımların yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir (Şekil 5.1b). O karışımına farklı oranlarda rejenere kauçuk ilave edilerek oluşturulan OR karışımlarında ise, dolgu malzemesi olarak ilave edilen rejenere kauçuk miktarının artmasına rağmen, yoğunlukta çok fazla bir değişim olmadığı görülmektedir (Şekil 5.1c). O karışımına farklı oranlarda yüksek fırın baca tozu ilave edilerek oluşturulan OY karışımlarında ise, yüksek fırın baca tozu dolgusunun ilavesi arttıkça, yoğunluğun da arttığı görülmektedir.

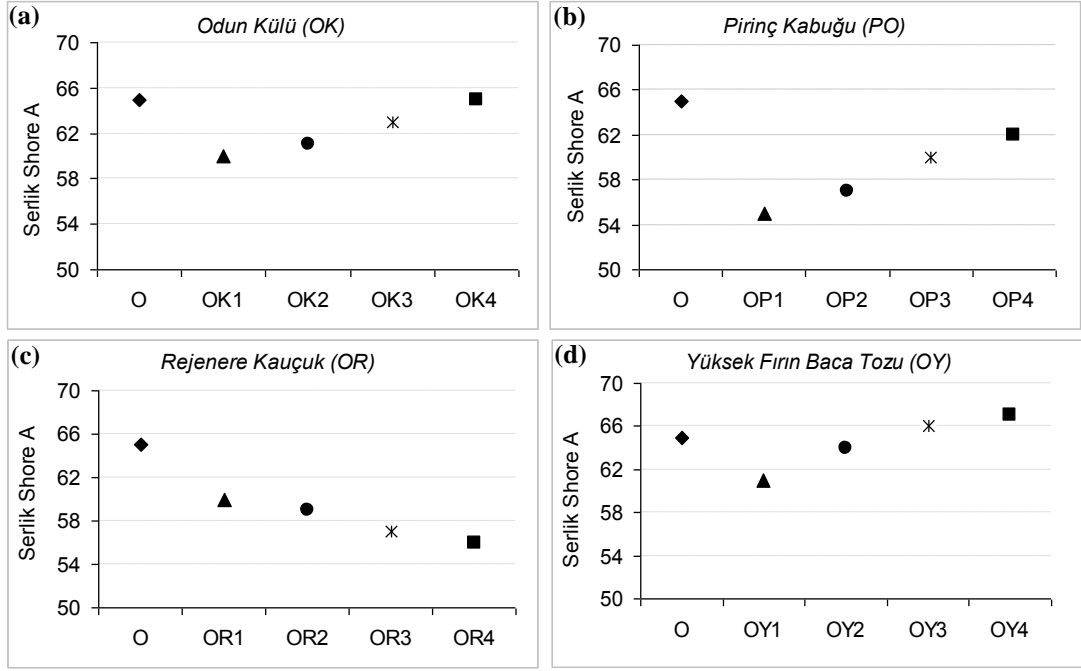
En düşük yoğunluğa sahip elastomer malzemelerin en çok tercih edilen malzemeler olduğu göz önüne alındığında, yoğunlukları açısından en iyi karışımın (yoğunluğu endüyük olan), dolgu malzemesi olarak pirinç kabuğu ilave edilen OP karışımları

olduğu anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, pirinç kabuğunun yoğunluğunun NR/SBR kauçuklarının yoğunluğunun yaklaşık yarısı kadar olmasıdır. Orijinal karışıma göre OP4 karışımının yoğunluğu yaklaşık olarak % 21,3 oranında azalmaktadır. TS 5499 standardına göre, elde edilen karışımların yoğunluk değerlerinin hepsi kabul edilen değerler arasındadır. OY karışımlarında ise OP karışımının tersi bir durum söz konusudur OY karışımında kullanılan yüksek fırın baca tozunun yoğunluğu 2,65 g/cm³ tür. Yapılan bir çalışmada, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'nin yoğunluklarının SiO₂ dolgusunun yoğunluğundan daha yüksek oldukları belirtilmektedir (Mahmoud, 2007). Yüksek fırın baca tozunda % 43,15 oranında Fe₂O₃ ve % 2,19 oranında Al₂O₃ bulunmaktadır. Yoğunlukları fazla olan dolgular kullanıldığında ise elastomer malzemelerin yoğunluğu artmaktadır. Bunun sebebi ise, NR kauçuğunun yoğunluğunun 0,93 g/cm³ ve SBR'nin yoğunluğunun ise 0,94 g/cm³ olmasıdır. Kullanılan dolgu malzemelerinin yoğunlukları NR ve SBR kauçuklarının yoğunluklarından (pirinç kabuğu hariç 0,4 g/cm³) daha düşüktür. Bu nedenle, kullanılan dolgunun oranına bağlı olarak, oluşacak karışımların yoğunluklarında artmaktadır. Ortaya çıkan test sonuçları daha önceden yapılmış çalışmalarla paralellik göstermektedir (Akçakale, 2008).

Şekil 5.1'de verilen yoğunluk test sonuçlarına göre, karışımlarda kullanılan dolgu malzemelerinin NR/SBR tipi matrisli elastomer malzemelerde belirtilen oranlarda kullanıldığında, standartlara uygun sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

5.1.2. Sertlik Test Sonuçları

Elastomer malzemelerin kullanıldığı yer, iklim şartları veya dış etmenler elastomer malzemelerden istenilen sertlik değeri üzerinde etkilidir. TS 5499 standardına göre Tip 1 için istenilen değer en az 70 Shore A'dır, Tip 2 için ise en az 55 Shore A sertlik istenmektedir. Şekil 5.2'de ilave edilen dolgu ve oranlarına göre, NR/SBR karışımlarının sertlik değişimleri verilmektedir.



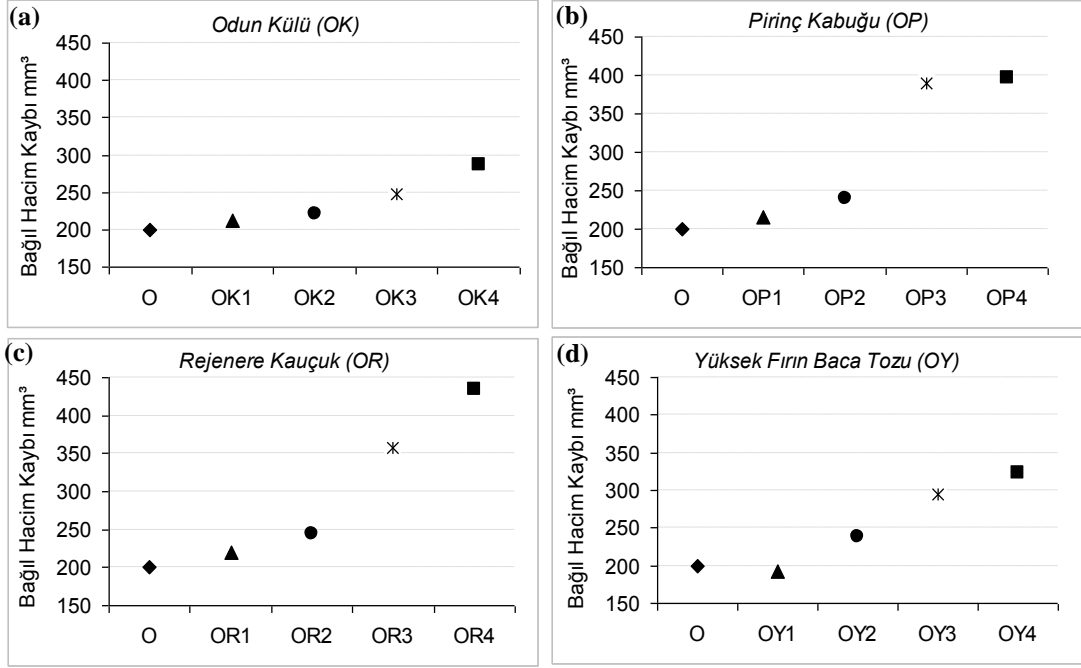
Şekil 5.2. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların sertlik test sonuçları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

O karışımına % 10-40 oranlarda odun külü ilave edilerek oluşturulan OK karışımlarında (Şekil 5.2a), odun külü ilavesi arttığında karışımların sertliğinin arttığı görülmektedir. Bu durum aynı oranlarda ilave edilerek oluşturulan pirinç kabuğu ilaveli OP (Şekil 5.2b) karışımlarında ve yüksek fırın baca tozu ilave edilerek oluşturulan OR (Şekil 5.2c) karışımları içinde geçerlidir. Fakat O karışımına yukarıda belirtilen oranlarda rejenere kauçuk ilave edilerek oluşturulan, OR karışımları için geçerli değildir. O karışımına ilave edilen rejenere kauçuk miktarı (% ağı.), arttıkça OR karışımların sertliklerinde, düşme olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.2d). NR/SBR matris malzemesinin sertliği, içerisindeki dolgu malzemelerinin dağılımına bağlıdır. Karışımlardaki dolgu miktarı oranı arttıkça sertlik de buna bağlı olarak artmaktadır. Yumuşak matrisli kauçuk malzemelerin içerisine ilave edilen, sert dolgu malzemeleri polimer zincirlerinin hareket kabiliyetini sınırladığından daha sert bir malzeme oluşmasına sebep olmaktadır. Bu durum daha önce Wang ve Hassan tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla da teyit edilmektedir (Wang, 2001; Hassan, 2012).

Sertlik ölçümleri sonuçlarına göre, en yüksek sertlik değeri OY karışımlarında elde edilmiştir. OY karışımlarına ilave edilen yüksek fırın baca tozunun kimyasal analizleri incelendiğinde, içerisinde % 7,88 SiO₂ mevcuttur. OY karışımlarının toplam SiO₂ oranı, diğer karışımlarla karşılaştırıldığında daha fazla olduğu Çizelge 3.7 de görülmektedir. Orijinal karışıma göre, sertlik değerinde % 3'lük bir artış olduğu belirlenmiştir. OK4 karışımının sertlik değeri ile O karışımının sertlik değeri 65 Shore A olarak ölçülmüştür. OP ve OR karışımlarından elde edilen sertlik değerleri orijinal karışım ile karşılaştırıldığında, sertliklerin sırasıyla % 5,5 ve % 7,6 oranlarında azaldığı belirlenmiştir. O karışımlarındaki SiO₂ dolgu miktarı % 19,5 iken, bu oran OP1 ve OR1 karışımlarında % 15,5, OP4 ve OR4 karışımlarında ise % 11,7 dir. Daha önce yapılmış bazı çalışmalarda, karışım içerisindeki SiO₂ miktarının artması ile birlikte, karışımın sertliğinde artış olduğu belirtilmiştir (Sezer, 2011; Hassan, 2012). Daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile bu çalışmada elde edilen sertlik testi sonuçlarını doğrulamaktadır. Deneysel çalışmalarda oluşturulan karışımlardan elde edilen sertlik değerlerinin, TS 5499 standartında (Tip 2) istenilen değerlerin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, NR/SBR tipi elastomer malzemelerde, kullanılan dolgu malzemelerinin, belirtilen oranlarda kullanıldığında standartlara uygunluk sağlanabilmektedir.

5.1.3. Aşınma Test Sonuçları

Elastomer malzemelerin günlük kullanımlarında, mekanik sistemlerde meydana gelen arızalara ve konstrüksiyon elemanlarının kullanım dışı kalmalarına neden olan en önemli problem aşınmadır. Birçok mühendislik malzemesi gibi elastomer malzemelerde, sürtünmeye bağlı olarak zamanla aşınmaktadır. Elastomer malzemelerin kullanıldığı yerler belirlenirken, malzemenin sadece sertliği ve yükün meydana getirdiği etkiler göz önüne alınmıştır. Polimer malzemelerde aşınma, malzemenin ömrünü belirlemede en büyük etkendir. Aşınma direnci, yüzey pürüzlülüğü, malzemenin büyüklüğü, sıcaklık, nem, atmosfer ve basınç gibi faktörlere bağlıdır. Karışımlar hazırlanırken bu faktörler göz önünde bulundurulmalıdır. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerinin, aşınma testi sonrası, elde edilen bağıl hacim kayıpları Şekil 5.3'de verilmiştir.



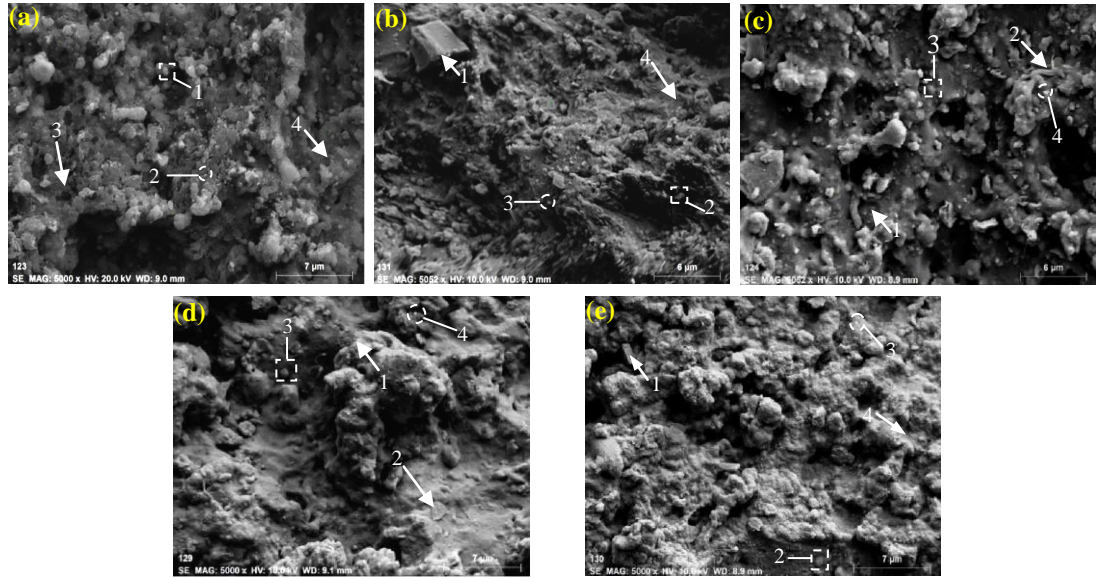
Şekil 5.3. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların aşınma testi sonuçları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

Şekil 5.3’de verilen bağıl hacim kayıpları incelendiğinde, NR/SBR elastomer esaslı O karışımına % 10-40 oranlarında odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu dolgularının ilave edilmesiyle oluşturulan OK, OP, OR ve OY karışımlarında, ilave edilen dolgu malzemeleri arttırıldığında, hesaplanan bağıl hacim kayıplarının arttığı görülmektedir. Karışımlarda en düşük bağıl hacim kaybının OD1 karışımında olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan % 30-40 oranında yeni dolgu ilave edilen karışımlarda dolgu oranları (orijinal karışımdaki dolgu oranlarında göz önüne alındığında), kauçuk oranı ile mukayese edildiğinde yaklaşık olarak \geq % 100 olduğu anlaşılmaktadır. Dolgu malzemelerindeki bu artışın nedeni, deneysel çalışmalarda kullanılan karışımlara ilave edilen (yeni dolguların dışında) SiO_2 ve CaCO_3 dolgu malzemelerinin de olmasıdır. OK3, OP3, OR3 ve OY3 karışımlarındaki toplam dolgu miktarları, kullanılan kauçuğa göre % 111,3 oranında, OK4, OP4, OR4 ve OY4 karışımlarında ise % 128,4 oranında olmasının, bağıl hacim kaybını arttırdığı anlaşılmaktadır. % 30- 40 oranında dolgu ilave edilen karışımlardan hazırlanan numunelerin yüzeylerinde (karışımın içerisindeki kauçuk oranının azalmasından dolayı) mikro pürüzler oluşmaktadır. Buna bağlı olarak test numunelerinin bağıl hacim kayıpları artmaktadır. Tangudom tarafından yapılan bir

çalışmada, karışım içerisindeki kauçuk oranlarının azalmasının, bağıl hacim kaybını arttırdığı vurgulanmaktadır (Tangudom, 2014). Aşınma testi sonrası elde edilen sonuçlarla Tangudom'un elde ettiği sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

5.1.3.1. Karışımların Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi

Karışımara da kullanılan dolguların, karışımlar içerisinde daha belirgin bir şekilde görüntülenmesi ve aşınma yüzeylerinde oluşan hasarların daha iyi anlaşılması için, % 40 dolgu malzemesi ilave edilen karışımların (OK4, OP4, OR4 ve OY4) aşınma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.4'de ve EDS analizi sonuçları Çizelge 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan orijinal ve yeni dolgulu karışımların aşınma yüzeyi SEM görüntüleri; a) O, b) OK, c) OP, d) OR, e) OY.

Çizelge 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımların EDS analizi.

Şekil	Bölgeler	Elementler											
		C	O	Al	Si	S	Ca	Zn	N	Mg	Na	Fe	Au
Şekil 5.4a	1	61,52	22,05	0,33	1,72	0,94	3,13	1,51	-	-	-	-	8,8
	2	61,43	16,02	0,95	8,24	2,32	0,09	2,01	-	-	-	-	8,94
	3	58,93	24,53	0,78	4,71	1,03	0,06	1,39	-	-	-	-	8,56
	4	53,74	30,15	0,64	6,21	0,87	-	1,21	-	-	-	-	7,18
Şekil 5.4b	1	61,76	16,62	-	-	8,24	3,87	1,94	-	1,39	-	-	6,14
	2	74,36	7,67	-	1,47	1,35	2,79	2,19	1,55	-	-	-	7,62
	3	73,54	7,66	0,51	4,03	0,49	-	2,13	6,24	-	-	-	5,4
	4	68,08	14,09	0,8	1,12	2,2	-	2,42	7,01	-	-	-	4,28
Şekil 5.4c	1	61,27	12,88	-	-	2,49	1,24	4,16	-	-	-	-	17,96
	2	64,77	15,63	-	-	1,79	1,21	4,14	-	-	-	-	14,46
	3	59,08	10,52	-	-	0,04	6,34	7,99	-	-	-	-	16,03
	4	52,88	30,15	0,65	6,21	0,87	0,86	1,21	-	-	-	-	7,18
Şekil 5.4d	1	74,42	5,75	-	-	0,74	-	1,57	5,71	-	-	-	11,81
	2	59,56	6,28	-	-	1,17	3,09	1,66	5,28	-	-	-	22,79
	3	61,43	8,02	0,95	-	2,32	-	2,01	10,7	-	1,33	-	13,24
	4	63,7	10,14	0,64	6,33	0,84	-	1,24	5,05	-	-	-	17,18
Şekil 5.4e	1	64,5	14,51	-	-	1,17	-	2,53	7,26	-	-	0,39	9,64
	2	63	13,12	0,07	0,97	2,2	7,10	2,73	1,13	-	-	-	9,68
	3	70,97	6,88	-	4,32	2,04	-	2,03	1,47	-	-	-	12,29
	4	66,96	9,84	-	1,8	1,59	-	3,5	5,82	-	-	-	10,49

Şekil 5.4a’da verilen SEM görüntüsünde, 3. ve 4. bölgeler (numunenin bir birinden uzak olan), dolgu malzemeleri olmayan, 1. ve 2. bölgeler ise kullanılan dolgu malzemelerinin olduğu bölgelerden seçilmiştir. Çizelge 5.1 de verilen EDS analizi sonucuna göre, 2. bölge SiO₂ (küçük ve parlak beyaz renkli olan dolgunun), 1. bölge ise CaCO₃ (büyük mat beyaz renkli olan) olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.4b’de verilen OK karışımının SEM görüntüsünde ise, EDS analizi alınan bölgeler verilmektedir. OK karışımının EDS analizi sonuçlarına göre (Çizelge 5.1), içeriğindeki kükürt ve yüksek miktardaki kalsiyum oranından 1. bölgenin odun külü, 2. bölgenin CaCO₃, 3.bölgenin SiO₂ ve 4. bölgenin ise NR/SBR kauçuk matrisine ait olduğu anlaşılmaktadır.

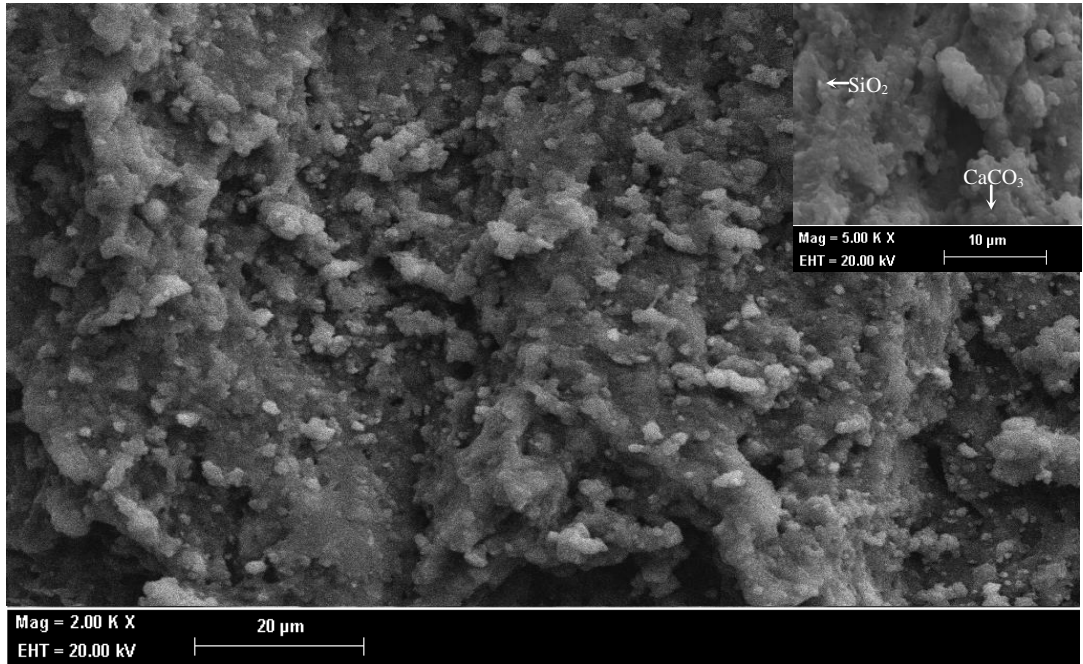
Şekil 5.4c’de verilen OP karışımının SEM görüntüsü incelendiğinde, EDS analizi için belirlenen bölgelerin görülmektedir. OP karışımlarının EDS analiz sonuçlarına göre (Çizelge 5.1), 1. ve 2. bölgelerin pirinç kabuğuna, 3 bölgenin yüksek Ca içeriğinden dolayı CaCO₃ ve 4. bölgenin ise SiO₂ dolgusuna ait olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.4'de EDS analizi için 4 farklı bölgeden alınan, OR karışımına ait SEM görüntüsü verilmektedir. OR karışımın EDS analiz sonuçlarına göre, 1. bölgenin Zn taneciklerini, 2. bölgenin CaCO_3 tanelerini, içeriğindeki yüksek miktarda N elementi ve az miktarda Na elementi sayesinde 3. bölgenin rejenere kauçuk tanelerini ve 4. bölgenin ise SiO_2 tanelerini temsil ettiği görülmektedir (Çizelge 5.1).

Yüksek fırın baca tozunun, dolgu malzemesi olarak kullanıldığı OY karışımlarına uygulanan EDS analiz sonuçları Çizelge 5.1'de, SEM görüntüleri ise Şekil 5.4'de verilmiştir. 1. bölgenin yüksek fırın baca tozuna (açık gri renkte olan), 2. bölgenin CaCO_3 dolgusuna, 3. bölgenin SiO_2 dolgusuna ve 4. bölgenin ise Zn katkı malzemesine ait olduğu anlaşılmaktadır.

5.1.3.2. Orijinal Karışımın Aşınma Yüzeyinin İncelenmesi

Deneysel çalışmada kullanılan numuneler, abrasif aşınma yöntemiyle aşındırılmıştır. Abrasif aşınma deneyi yapılan O karışımı numunelerin yüzeyleri, iletkenliği artırmak için altınla kaplanarak, SEM görüntüleri ve O karışımında kullanılan dolguların, NR/SBR matrisi içerisindeki dağılımları incelenmiştir.



Şekil 5.5. Orijinal karışımın aşınma yüzeyinin SEM görüntüsü.

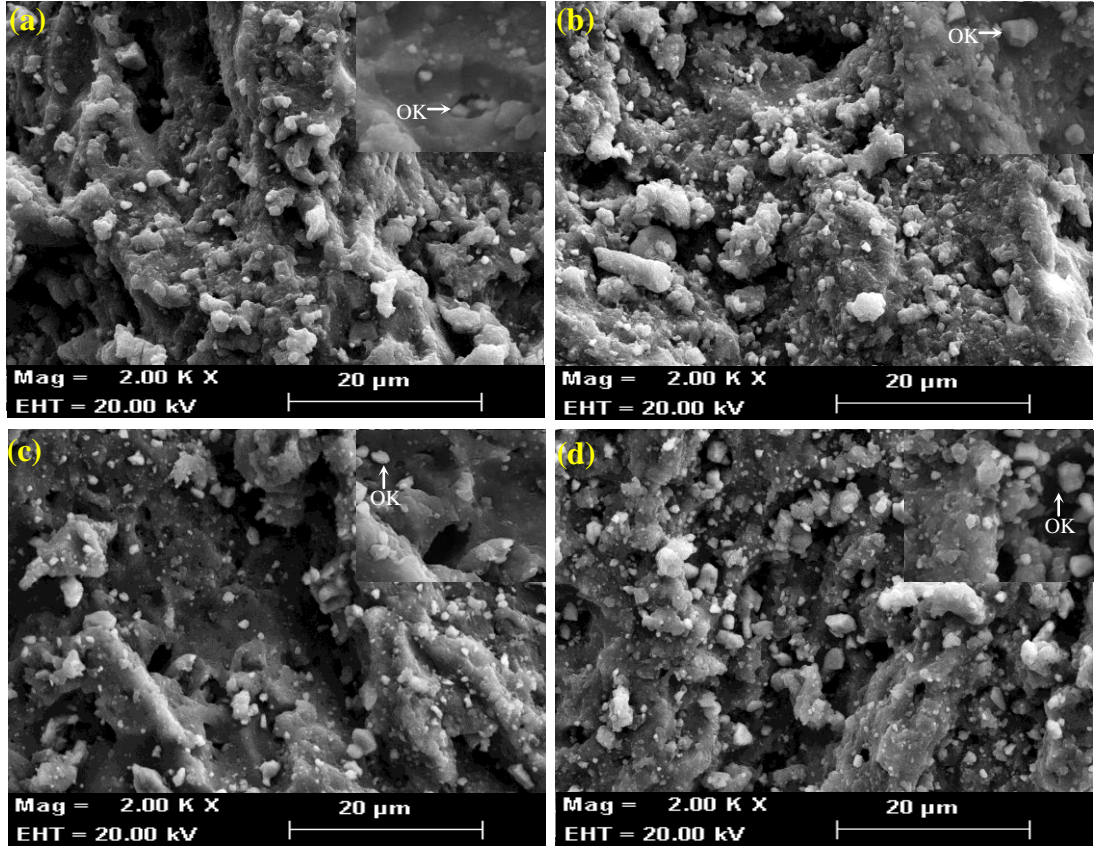
NR/SBR elastomer karışımlarında referans olarak alınan O karışımında dolgu malzemesi olarak, % 33,3 oranında SiO₂ ve % 26,6 oranında CaCO₃ kullanılmıştır. Aşındırılmış numunelerin SEM görüntüleri incelemelerinde dolgu malzemelerinin kauçuk içerisinde homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir (Şekil 5.5). Aşınma yüzeyinde kimyasal karışımda bulunan SiO₂ ve CaCO₃ taneleri, tane boyutları ve aşınma testi sırasında yerinden sökülen dolgu tanelerinin boşlukları görülmektedir.

Kullanılan dolgu malzemelerinin kauçuk matris içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. SiO₂ ve CaCO₃ dolgu malzemelerinin tane boyutlarının küçük olması, homojen bir dağılım sağlamıştır. Tane boyutunun homejen dağılım için, gaz, sıvı ve gazlarda önemli bir parametre olduğu bilinmektedir (Martinez, 2013). O karışımda bağıl hacim kaybının az olması, bağ yoğunluğuyla da ilgilidir. Yapılan bir çalışmada, çapraz bağ yoğunluğunun fazla olması, karışımın yapısını daha gözenekli bir hale getirdiği ve aşınma direncini arttırdığı belirtilmektedir (Chae, 2010). Deneysel çalışmalarda çıkan aşınma test sonuçları ve elde edilen SEM görüntüleri literatürle paralellik göstermektedir.

5.1.3.3. OK Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi

%10 ve % 20 oranlarında odun külü kullanılarak hazırlanan karışımların O karışımına göre daha düşük bağıl hacim kaybı gösterdiği, karışıma % 30 ve % 40 oranında odun külü ilave edildiğinde ise, bağıl hacim kayıplarının arttığı belirlenmiştir. Şekil 5.6'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, karışıma ilave edilen odun külü dolgusunun tane boyutunun yaklaşık olarak 20 µm olduğu ve homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. O karışımına, odun külü ilave edilerek oluşturulan OK karışımlarının, O karışımına göre daha az boşluklu bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır. Bunun nedeni, odun külü dolgusunun, çok küçük tane boyutuna sahip olmasıdır.

OK karışımlarının vulkanizasyon işlemleri sırasında, çok küçük boyutlu odun külü tanelerinin, kauçuk içerisindeki boşluklara yerleşmesi ile daha az boşluklu bir yapı elde edilmiştir. Bu durum bağıl hacim kaybını arttırmaktadır.

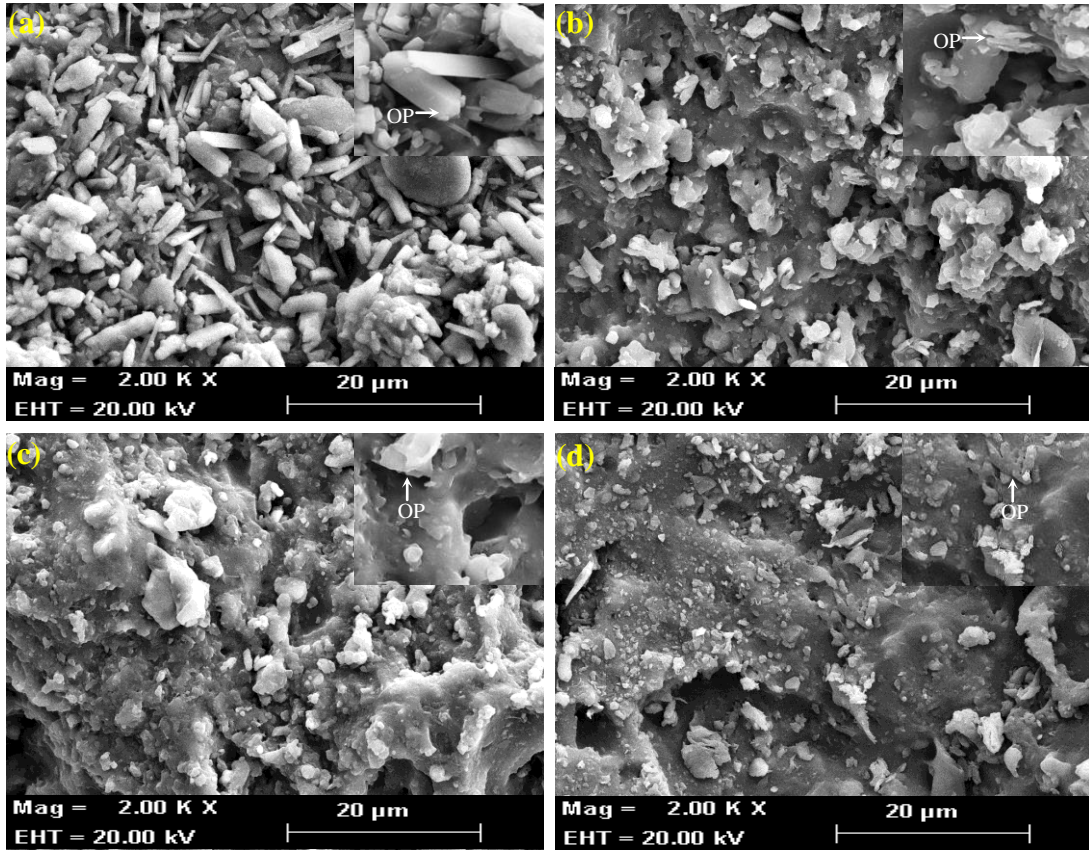


Şekil 5.6. OK karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, OK1 a), OK2 b), OK3 c), OK4 d).

OK karışımlarında odun külü oranı arttıkça SiO_2 ve CaCO_3 dolgu miktarları azalmaktadır. OK karışımlarının farklı oranlardaki (% 10-40) görüntüleri bu durumu doğrulamaktadır. Şekil 5.6'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, odun külü tane boyutlarının farkı olduğu ve karışım içerisindeki miktarının artması ile homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Aşınma testleri sırasında malzemeden kopan dolgular, kauçuk yüzeyinde derin boşluklar oluşturmaktadır. Odun külünün, kauçukla kimyasal bir bağ yapmadığı, sadece fiziksel bir bağ oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.6). Odun külü NR/SBR kauçuk içerisinde küçük tane boyutu ve kimyasal yapısıyla ideal bir dolgu malzemesi olduğu anlaşılmaktadır. OK4 karışımı, % 60 orijinal karışımdan, % 40 ise odun külünden oluşmaktadır. Dolgu oranlarının artmasıyla NR/SBR kauçuk matrisi içerisindeki dolguların bir araya gelerek topaklandığı (aglomere olduğu) görülmektedir. Bu durum, Rajasekar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada belirtilen sonuçlar ile birbirini destekler niteliktedir (Rajasekar, 2012).

5.1.3.4. OP Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi

O karışımın içerisine belirli oranlarda (% 10-40) pirinç kabuğu ilave edilerek oluşturulan karışımlar, kullanılan dolgu oranlarına göre incelenmiştir. Pirinç kabuğunun tane boyutlarının büyük olması sebebiyle, 250x, 500x ve 1K büyütüldüğünde kauçuk karışımlarında sadece pirinç kabukları görülmektedir. Aşınma yüzeylerinin SEM görüntülerin daha net anlaşılması ve pirinç kabuğunun dışında kalan, tane boyutu küçük olan (SiO_2 ve CaCO_3) dolgu malzemelerinin görülebilmesi için, görüntüler 2K ve 5K büyültme yapılarak aşınma yüzeyleri incelenmiştir. Aşınan numunelerin yüzeyleri, elektrostatik yüklemeleri önlemek ve iletkenliği artırmak için altınla kaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan OP karışımlarının SEM görüntüleri Şekil 5.7’de verilmiştir.

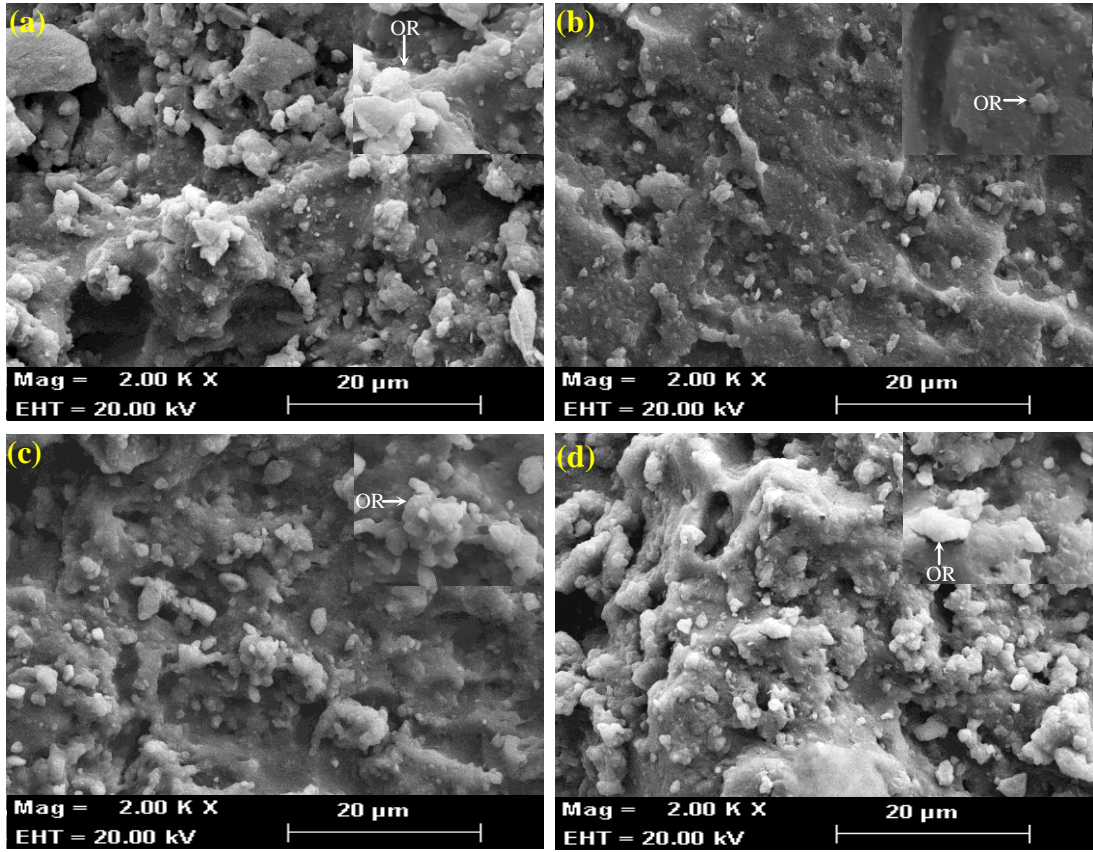


Şekil 5.7. OP karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OP1, b) OP2, c) OP3, d) OP4.

OP karışımlarına ilave edilen pirinç kabuğu oranının artmasıyla (% ağı.) aşınma testleri sonrasında bağıl hacim kaybının arttığı belirlenmiştir. Testler sırasında pirinç kabuklarının yüzeylerden kırıldığı ve/veya koptuğu görülmüştür. Bunun nedeni, pirinç kabuğunun tane boyutunun büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, tane boyutlarının birbirinden farklı olması ve karışım içerisindeki heterojen dağılım sergilemesi de bu kırılma ve/veya kopmaların diğer bir sebebidir. OP karışımlarının içerisindeki dolgu miktarının artması ile birlikte bağıl hacim kaybı artmaktadır. Pirinç kabuğun yoğunluğunun düşük olması, diğer karışımlara göre hacimsel olarak daha fazla pirinç kabuğu kullanımına sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak da deneysel çalışmalarda kullanılan OP karışımlarının içerisindeki kauçuk oranı, diğer karışımlarla mukayese edildiğinde daha azdır. Yüksek dolgu miktarı kauçukla dolgu arasındaki etkileşimi azalttığı bilinmektedir (Nashar, 2010). Karışımda Kauçuk oranının azalması, bağıl hacim kaybını artıran başka bir etkidir.

5.1.3.5. OR Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi

O karışımı içerisinde, % 10–% 40 oranlarında rejenere kauçuk katılarak oluşturulan OR karışımlarında kullanılan dolgu oranlarının bağıl olarak aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan OR karışıma ait Şekil 5.8’ de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, karışım içerisindeki farklı boyutlardaki rejenere kauçuğun parçacıkları ve OR karışımlarının yüzeylerinde aşınma testi sonrası derin çatlakların olduğu görülmektedir. Kullanılan rejenere kauçuk dolgusunun, deneysel çalışmalarda kullanılan diğer dolgu malzemelerinden daha yumuşak ve tane boyutunun daha büyük (pirinç kabuğu hariç) olması bağıl hacim kaybını arttırmaktadır.

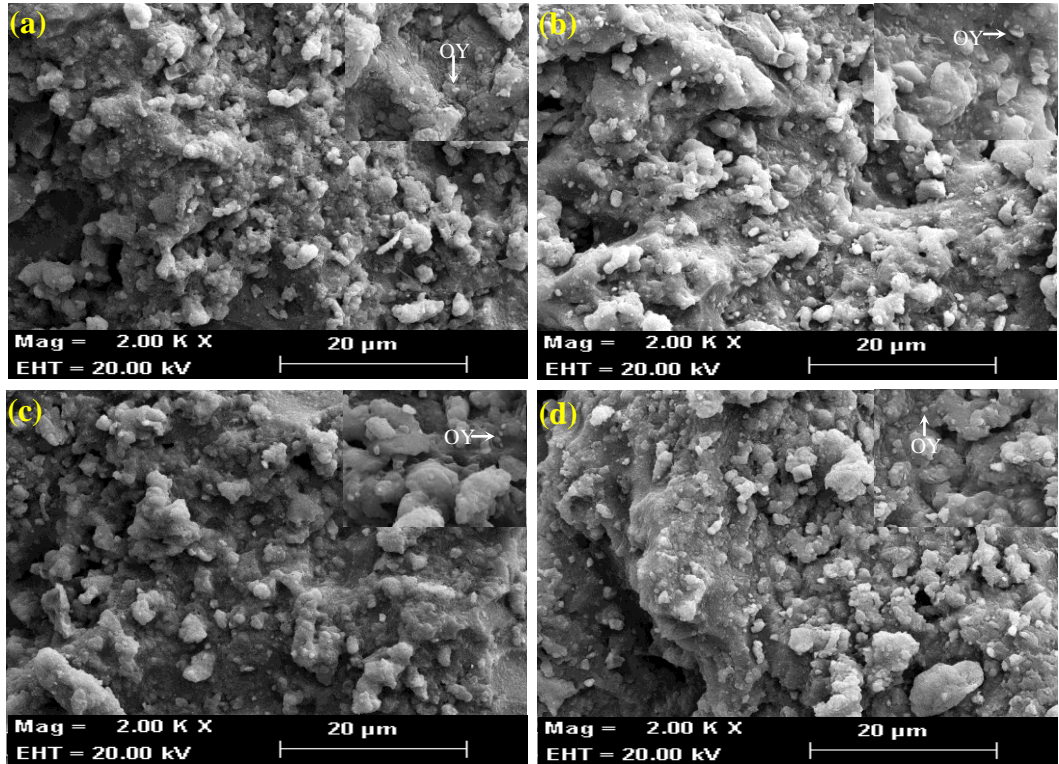


Şekil 5.8. OR karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OR1, b) OR2, c) OR3, d) OR4.

Karışıma ilave edilen rejenere kauçuk oranı (% ağı.) arttıkça, karışım içerisindeki diğer dolgu ve katkı malzemelerinde oransal bir azalma meydana gelmektedir. Rejenere kauçuğun ana matris gibi davranması bağlı hacim kaybını da arttırmıştır. Çapraz bağ sayısının azalması da aşınma direncini etkileyen başka bir unsurdur. Kükürt çapraz bağlanmayı sağlayan bir katkı malzemesidir. Karışımlar oluşturulurken kauçuk miktarı ölçü alınarak % 3 oranında kükürt ilave edilmektedir. Fakat rejenere kauçuk dolgusu, ana kauçuk matris gibi davranış sergilediğinden, karışımlarda % 3 olması gereken kükürt oranı % 3'ün altına düşmüştür. Bu durumun çapraz bağ yoğunluğunu azalttığı düşünülmektedir. OR karışımlarının EDS analizleri incelendiğinde de kükürt miktarının azaldığı anlaşılmaktadır (Çizelge 5.1).

5.1.3.6. OY Karışımlarının Aşınma Yüzeylerinin İncelenmesi

Orijinal karışıma dolgu olarak % 10-% 40 oranlarında yüksek fırın baca tozu ilave edilerek OY1, OY2, OY3 ve OY4 karışımları elde edilmiştir. Elde edilen bu karışımların, aşınma testi sonrasındaki yüzey değişimleri ve dolgu malzemelerinin dağılımları incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan OY karışımlarının SEM görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9. OY karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OY1, b) OY2, c) OY3, d) OY4.

Şekil 5.9'da verilen OY karışımlarının aşınma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde, yüksek fırın baca tozu homojen bir şekilde karışımın her yerine dağıldığı anlaşılmaktadır. Aşınmış yüzeylerde zımpara izleri dışında, herhangi bir çatlak veya kırılmanın olmadığı görülmektedir. OY karışımlarının aşınma yüzeyleri ile diğer dolgu malzemeleri kullanılan karışımların aşınma yüzeyleri mukayese edildiğinde, bu karışımların aşınma yüzeylerinin daha düzgün olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek fırın baca tozlarının kauçuk matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayan mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleridir.

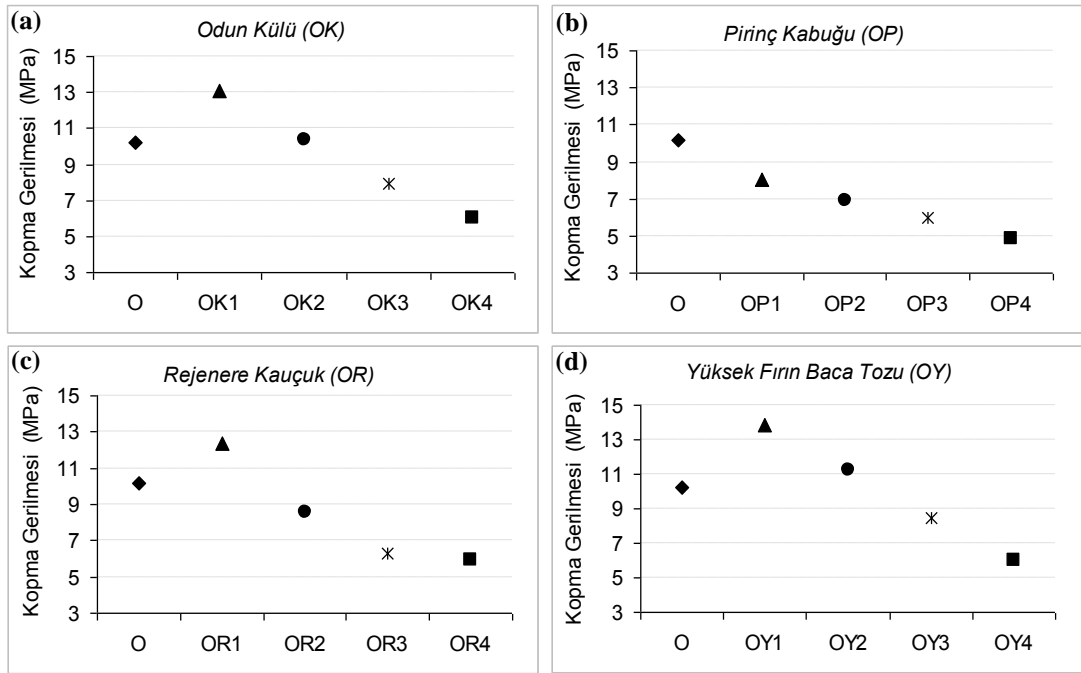
Orijinal karışıma ilave edilen yüksek fırın baca tozunun karışım içerisindeki oranının artmasıyla, karışımda bulunan SiO_2 ve CaCO_3 dolgularının oranında azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca Yüksek fırın baca tozlarının bir birlerine yaklaştığı kullanılan dolguların (üzüm salkımı gibi) bir birlerine tutundukları görülmektedir. Kauçuk karışımlarına karbon siyahı ilave edildiğinde buna benzer bir görüntü oluşmaktadır. OY karışımlarının diğer deneysel çalışmalarda kullanılan karışımlara göre, bağıl hacim kayıplarının daha düşük olmasının sebeplerinden biride, özellik olarak karbon siyahına benzemesidir. Dolgu malzemelerinin homojen büyüklükte ve tane boyutunun küçük olmasından dolayı, karışımlarda oluşan yapı O karışımına göre daha az boşluğa sahiptir.

Aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri ve aşınma test sonuçları beraber incelendiğinde, OY ve OK karışımları birbirlerine benzer görüntüler ve aşınma davranışı sergilediği görülmektedir. Kullanılan dolguların, tane boyutlarının küçük olması karışımların yüzey alanını genişletmektedir. Karışımların bağıl hacim kaybı dolgu miktarlarına bağlı olarak, kararlı ve düzenli bir şekilde artmaktadır. Bağıl hacim kaybının en fazla olduğu karışımlar ise, pirinç kabuğunun ilave edildiği OP karışımlarıdır. Pirinç kabuklarının ortalama tane boyutu diğer kullanılan dolgu malzemelerinden çok daha büyüktür. Tane boyutları küçük olan, dolgu malzemeleri kauçuk matrisi içerisinde daha homojen dağılım göstermektedir (Blow, 1971; Soyubol, 2006; Akçakale, 2008). Bu durum, kauçuk içerisindeki topaklaşmaların oluşmasını engellemekte ve elastomer malzemelerin bağıl hacim kaybını azaltmaktadır.

5.1.4. Kopma Dayanımı Test Sonuçları

Kopma dayanımı etkileyen faktörler; dolgu malzemelerinin karışım içerisindeki oranı, tane boyutu, dolgu malzemelerinin karışım ile etkileşimi, çapraz bağ ve üretim teknikleridir. Kauçuk esaslı karışımlarda kopma mukavemeti TS 5499 standartına göre, min. 5,88 MPa olması istenmektedir. NR/SBR matris malzemelerde çapraz bağ oluşumu C-C, C-S ve S-S şeklinde görülmektedir. Bu üç çapraz bağda kopma dayanımı ve zincir uzunlukları bir birinden farklıdır. En kısa zincir uzunluğuna (1,54 Å) sahip çapraz bağ C-C bağıdır. C-C bağı koparmak için kullanılan enerji

85 kcal/mol'dür ve diğer bağları koparmak için gerekli enerjiden çok daha büyüktür. C-S zincir uzunluğu, 1,81 Å'dur. Bu bağı koparmak için gerekli olan enerji ise, 64 kcal/mol'dür. S-S çapraz bağları en uzun zincir boyuna sahip bağıdır. Bağ boyu 1,88 Å ve bunları kopartmak için gereken enerji ise 57 kcal/mol'dür (George, 2001). Karışımlarda oluşan bağların uzunlukları, kopma mukavemetini direkt olarak etkilemektedir. Çalışmada kullanılan karışımların kopma dayanımları Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların kopma dayanımları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

Orijinal ve yeni dolgulu karışımların kopma mukavemetleri birbirleriyle mukayese edildiğinde, OY1 karışımı en yüksek kopma mukavemetine sahip olduğu görülmektedir. TS 5499 standardına göre kopma mukavemetinin % 136 oranında artışı, orijinal karışıma göre ise % 36 oranında bir artış olduğu belirlenmiştir. En düşük kopma mukavemeti, OP4 karışımında elde edilmiştir. Karışımlardaki dolgu miktarının artmasıyla ise kopma mukavemetinin azaldığı görülmüştür.

SBR ve NR tipi elastomer malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda, karışımlardaki SiO₂ miktarının artmasıyla, çapraz bağ yoğunluğunun arttığı belirtilmektedir

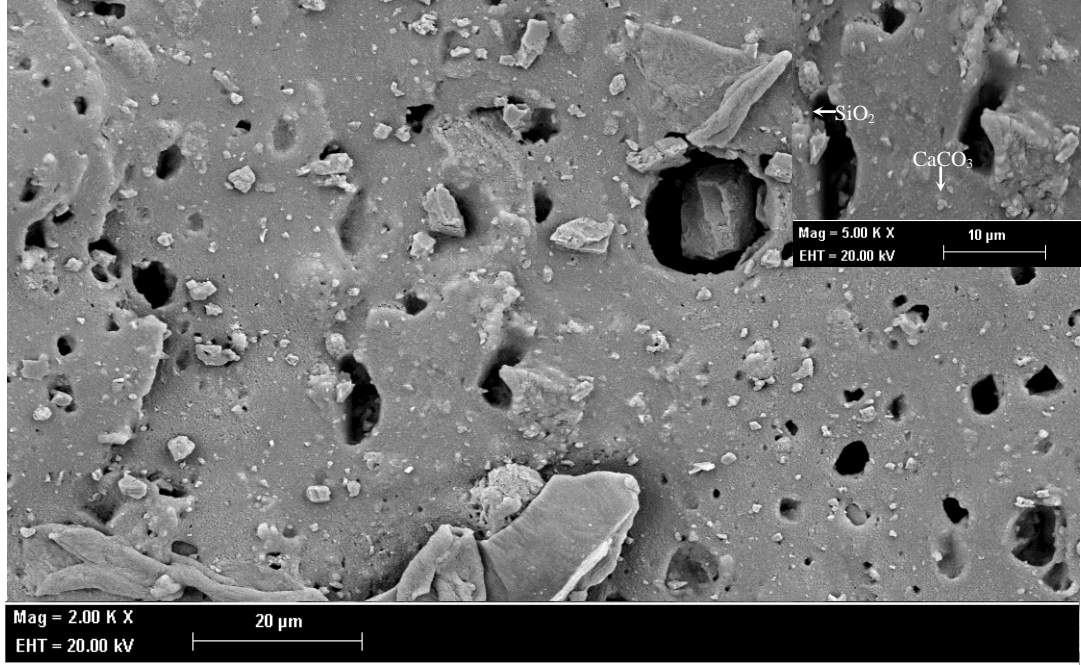
(Sengloyluan, 2014; Tangudom, 2014). Çapraz bağ yoğunluğunun artması kauçuk malzemelerde kopma, yırtılma ve birim uzama özelliklerini arttırmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan, yeni dolgulu karışımlarda, dolgu malzemelerinin karışımdaki oranı arttıkça, buna bağlı olarak da SiO₂ miktarı azalmaktadır. Bu nedenle, karışımların kopma mukavemeti kullanılan odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu oranı arttıkça azalmaktadır. Kimyasal bileşiminde ZnO ve S içeren yüksek fırın baca tozunun dolgu malzemesi olarak kullanıldığı karışımların kopma mukavemetleri, orijinal karışıma göre % 10 -% 20 oranında ilave edildiğinde arttığı görülmektedir (Bir karışımda S katkı oranı arttıkça malzemenin sertliği ve kırılabilirliğinin arttığı da bilinmektedir). NR/SBR içerisindeki C-C bağlarının kükürtle tepkimeye girmesi sonucu, zincir boyu daha uzun olan C-S bağlarının oluştuğu düşünülmektedir. NR/ SBR karışımları üzerine yapılan bir benzer çalışmada C-C bağlarının kükürtle tepkimeye girmesi sonucu C-S çapraz bağlarının oluşması sonucunda elde edilen kopma mukavemetleri ile çekme deney sonuçlarının benzer olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum Shen tarafından yapılan bir çalışma ile de benzerlik göstermektedir (Shen, 2013). Hassan ve arkadaşlarının yaptığı, NR/SBR elastomer esaslı bir çalışmada, karışıma farklı oranlarda SiO₂ dolgusu ilave edildiğinde, SiO₂ dolgu oranının artmasıyla, karışımda kopma, yırtılma dayanımlarının ve sertliğin arttığı belirtilmektedir (Hassan; 2012).

Yapılan bu çalışmada ortaya çıkan kopma test sonuçları kopma mukavemetindeki azalmanın, kullanılan dolgu malzemelerindeki S içeriğinden ve SiO₂ dolgusundan kaynaklandığını göstermektedir. Karışımların kopma test sonuçları, elastomer esaslı malzemelerde istenilen kopma dayanımının üzerinde olduğu için kullanılan dolguların verilen oranlarda kullanıldığında ideal bir dolgu malzemesi olduğu ifade edilebilir.

5.1.4.1. Orijinal Karışımın Kopma Yüzeyinin İncelenmesi

Çekme testleri sonrasında, kopan çekme numunelerinin kopma davranışlarının anlaşılması için SEM incelemeleri yapılmıştır. Orijinal karışımın yapısındaki boşluklar aşınma yüzeyi SEM görüntüsüyle ilişkilendirildiğinde, aradaki ilişki daha net bir şekilde anlaşılmaktadır. Orijinal karışımın çekme testleri sonrasında kopma

yüzeyleri incelendiğinde, karışımın gevrek kopma davranışı sergilediği Şekil 5.11’de verilen SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.

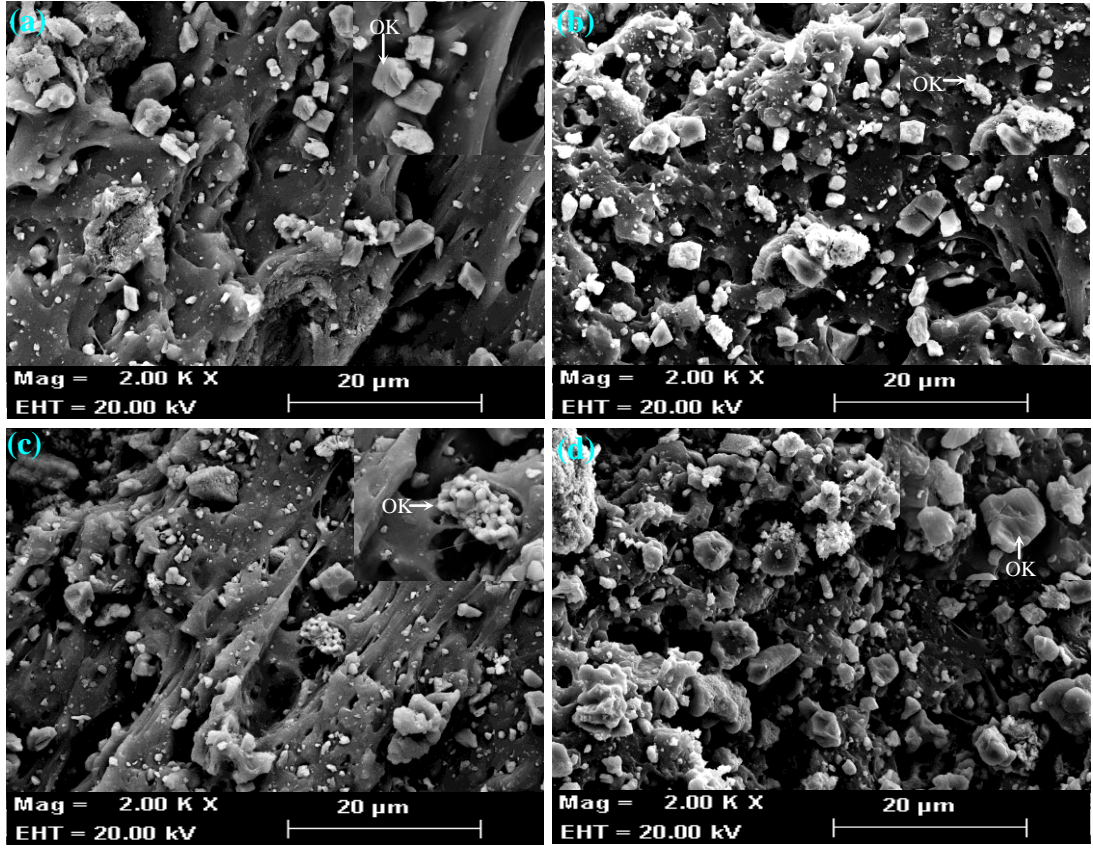


Şekil 5.11. Orijinal karışımın kopma yüzeyi SEM görüntüsü.

Orijinal karışıma ilave edilen (SiO_2 ve CaCO_3) dolgu malzemelerinin homojen olarak dağıldığı, kopma yüzeyinden de görülmektedir. Kopma yüzeylerin düzgün ve pürüzsüz olması O karışımın gevrek kırılma davranışı sergilediğini göstermektedir. Yapılan bir çalışmada, kopma testi sonrası yüzeylerinde pürüzsüz bir görüntünün olduğu ve bu durumun, deney numunesinin gevrek kırılmasından kaynaklandığını ifade edilmişlerdir (Mohan, 2011). Ayrıca kullanılan dolgu malzemelerinin her hangi bir topraklanmaya neden olmadığı ve arayüz oluşturmadığı da anlaşılmaktadır.

5.1.4.2. OK Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi

Orijinal karışıma % 10, % 20, % 30 ve % 40 (% ağırlık olarak 100 gr, 200 gr, 300 gr ve 400gr) oranında odun külü ilave edilerek elde edilen OK1, OK2, OK3 ve OK4 karışımlarının çekme testleri sonrasındaki kopma yüzeyleri SEM görüntüleri Şekil 5.12’de verilmiştir.



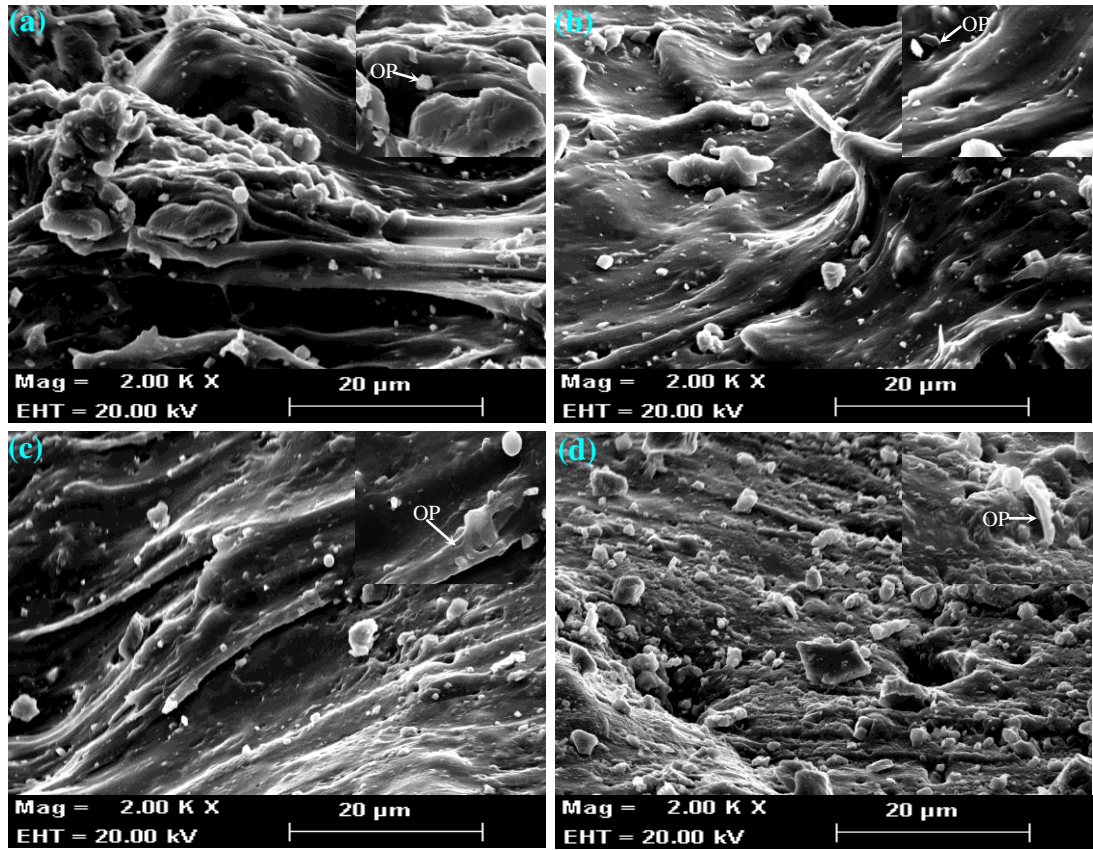
Şekil 5.12. OK karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OK1, b) OK2, c) OK3, d) OK4.

Şekil 5.12’de verilen OK karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde, karışım içerisindeki odun külü dolgu oranı arttıkça, dolgu malzemeleri arasındaki mesafenin azaldığı görülmektedir. Buna karşılık, dolgu malzemelerinin bir araya gelerek (topaklanarak) ara yüzeyler oluşturduğu anlaşılmaktadır. Bu ara yüzeylerin, OK karışımlarında kopmanın başladığı bölgeler olduğu görülmektedir. Ara yüzeylerin oluşması plastik deformasyonu arttırmaktadır. Kauçuk matris içerisinde kullanılan dolguların ara yüzeyler oluşturması sonucunda, ilave edilen dolguların kauçuk ile arasındaki etkileşimin azaldığı, çekme test sonuçlarıyla da doğrulanmaktadır. Yapılan bir çalışmada, matris malzemeyle dolgu malzemesi arasında, ara yüzeylerin oluşması durumunda, kopma ve yırtılma mukavemetlerinin azaldığı ifade edilmektedir (Ismail, 2011). OK1 karışımının SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 5.12a), % 10 odun külü ilave edilerek oluşturulan OK1 karışımının, sünek bir kırılma davranışı sergilediği görülmektedir. Bu durum, kullanılan dolgu malzemelerinin, çekme yönüne doğru yönlendirmelerinden

kaynaklanmaktadır. OK4 karışımında ise odun külü dolgusunun yoğun olması, odun küllerinin çekme yönüne doğru hareket etmelerine engel oluşturduğu için kopma mukavemeti azalmaktadır (Şekil 5.12d).

5.1.4.3. OP Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan OP karışımları % 10-% 40 oranlarında piriç kabuğu içermektedir. OP karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri Şekil 5.13'de verilmiştir.



Şekil 5.13. OP karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OP1, b) OP2, c) OP3, d) OP4

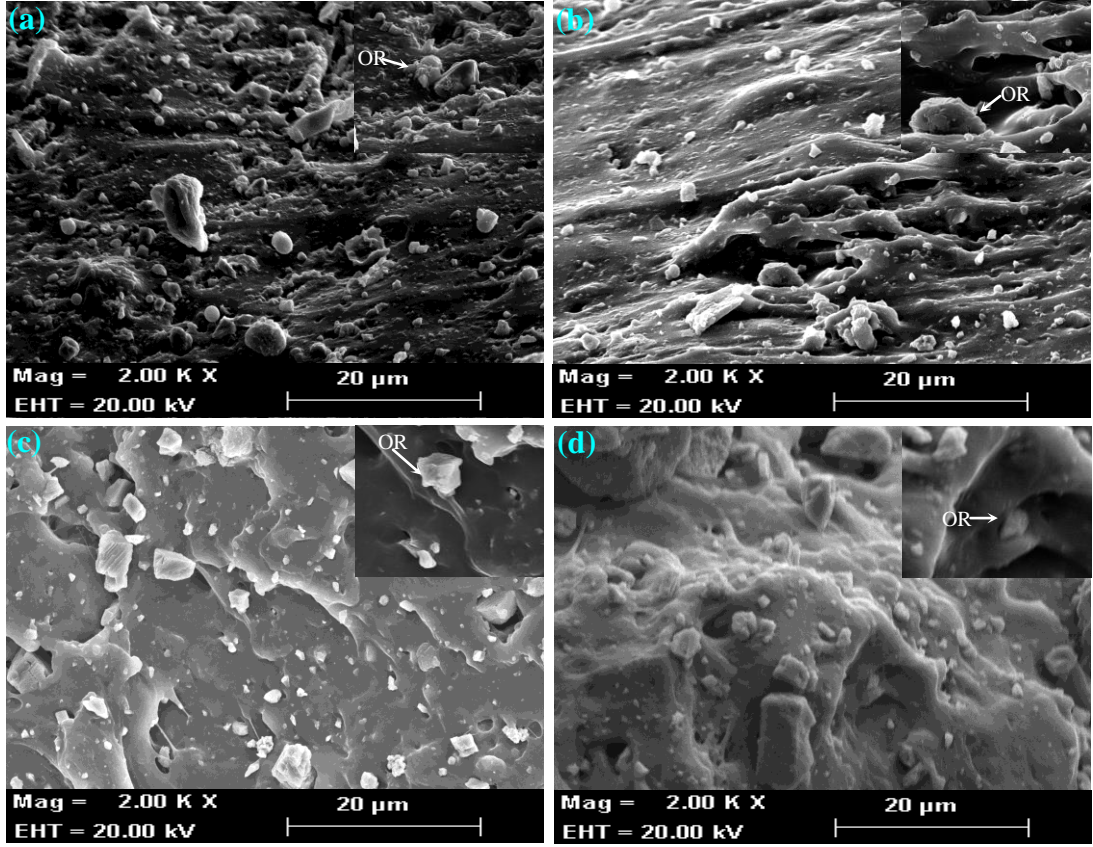
Deneysel çalışmalarda kullanılan ve en yoğun dolgu hacmine sahip olan OP karışımlarıdır. Vulkanizasyon işlemleri yapılırken, bütün karışımlarda aynı kalıp kullanılmıştır. Fakat her karışımın yoğunluğu farklı olduğu için, kalıba yerleştirilen hamurun miktarıda farklıdır. Orijinal karışımından kalıp içerisine 110 gr hamur

konulurken, OP4 karışımından sadece 88 gr hamur, kalıp içerisine konulmuştur. OP karışımları, O karışımı ve deneysel çalışmalarda kullanılan diğer karışımlara göre, daha az hacimde kauçuk içermektedir. Karışımlar içerisindeki kauçuk hacminin azalmasından dolayı, kopma testi sırasında gevrek bir kopma davranışı sergilemiştir.

Şekil 5.13'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, OP1 ve OP2 de kopma yüzeylerinde yığılmaların ve kopma sırasında numune yüzeyinde boşlukların olduğu görülmektedir. Bu durum, OP1 ve OP2 karışımlarının OP3 ve OP4 karışımlarına göre, sünek kırılma davranışı sergilediğini göstermektedir. Fakat OP karışımlarının içerisindeki pirinç kabuğu oranı arttıkça OP (OP3 ve OP4) karışımların gevrek kırılma davranışı sergilediği görülmektedir (Şekil 5.13). Aynı zamanda OP karışımlarının tümünde ara yüzeylerin olduğu, buna bağlı olarak da kopma mukavemetinin azaldığı görülmektedir. Oluşan bu ara yüzeyler özellikle, Şekil 5.13a ve Şekil 5.13c'de daha net bir şekilde görülmektedir.

5.1.4.4. OR Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi

Orijinal karışıma, farklı oranlarda rejenere kauçuk ilave edilerek elde edilen OR karışımlarının, kopma testi sonrası, kopma yüzeyleri SEM görüntüleri Şekil 5.14'de verilmiştir. Kopma yüzeyi SEM görüntüleri incelendiğinde, dolgu malzemesinin yapı içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

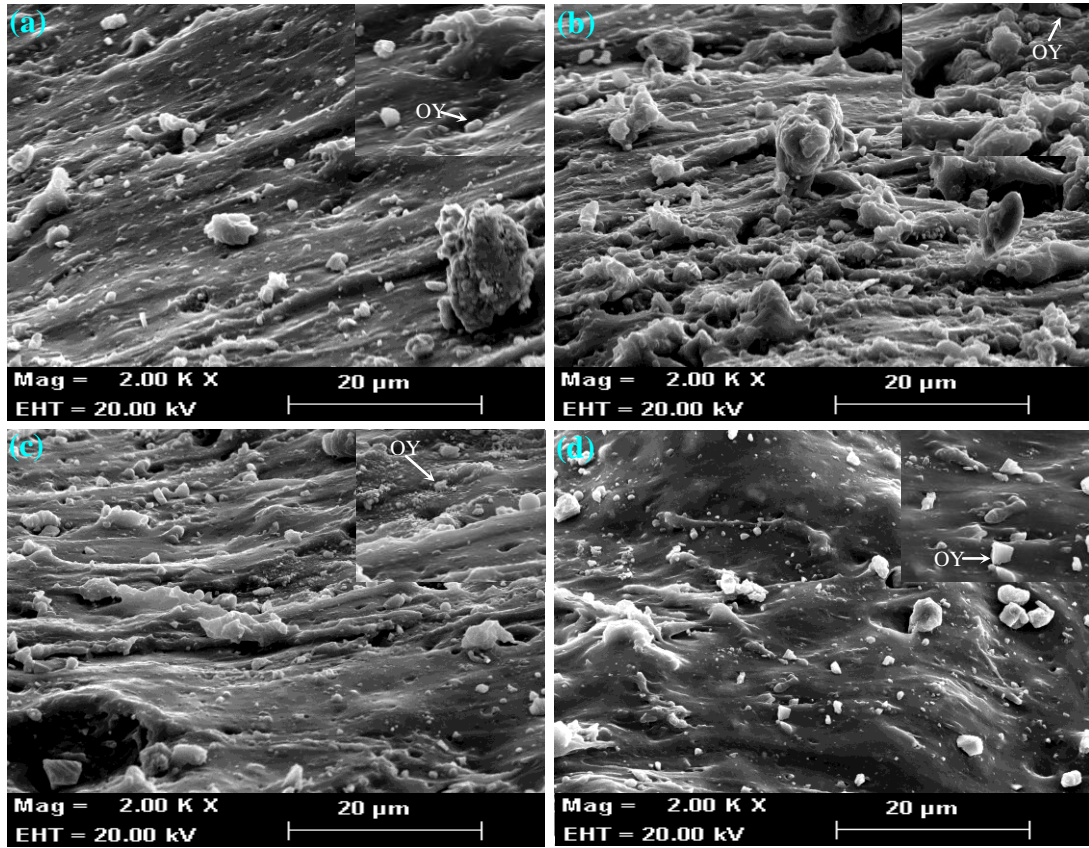


Şekil 5.14. OR karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OR1, b) OR2, c) OR3, d) OR4.

Ayrıca Şekil 5.14’de verilen SEM görüntülerinde, rejenere kauçuk miktarının artmasıyla birlikte, kopma testi sonrası, kopma yüzeylerinde derin çatlakların olduğu görülmektedir. OR karışımlarının hepsi, kopma testi sırasında, esnek bir kopma davranışı sergilemektedir. Buna ek olarak, OR karışımlarındaki rejenere kauçuk miktarının artmasıyla birlikte karışımların (OR1 karışımına göre), daha gevrek kırılma davranışı sergilediği anlaşılmaktadır. Artan dolgu miktarı, kauçuk ile dolgu etkileşimini azaltmıştır. Buna bağlı olarakta, kopma mukavemetinin azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar daha önce yapılan bir çalışmayla uyumludur (Nashar, 2006). Dolgu miktarının artmasıyla birlikte, görüntülerde ince çatlakların büyüyerek kalınlaştığı ve büyük kauçuk yığılmalarının olduğu görülmektedir. OR karışımlarına ilave edilen rejenere kauçuk miktarının artması, kopma mukavemetinin düşmesine neden olmaktadır.

5.1.4.5. OY Karışımlarının Kopma Yüzeylerinin İncelenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan OY karışımları, O karışımı içersine farklı oranlarda (% 10, % 20, % 30 ve % 40) yüksek fırın baca tozu ilave edilerek elde edilmiştir. OY karışımını, deneysel çalışmalarda kullanılan diğer karışımlardan ayıran en belirgin fark kimyasal yapısının karbon siyahına benzer bir özelliğe sahip olmasıdır. Bu özelliği sayesinde, kopma yüzeylerinde yığılmaların azaldığı ve yüksek fırın baca tozlarının bir araya gelerek kauçuk matrisi içeresinde topaklaşmalara yol açtığı, Şekil 5.15’de verilen SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.15. OY karışımlarının kopma yüzeyi SEM görüntüleri, a) OY1, b) OY2, c) OY3, d) OY4.

SEM görüntüleri incelendiğinde, yüksek fırın baca tozu kullanılan OY karışımlarının kopma testi sonrası kopma yüzeylerinde kayma çizgilerinin oluştuğu, yüksek fırın baca tozlarının kopma testi esnasında uygulanan kuvvet yönüne doğru yönlendiği görülmektedir. Kopma yüzeyleri incelendiklerinde karışımlara ilave edilen dolgu

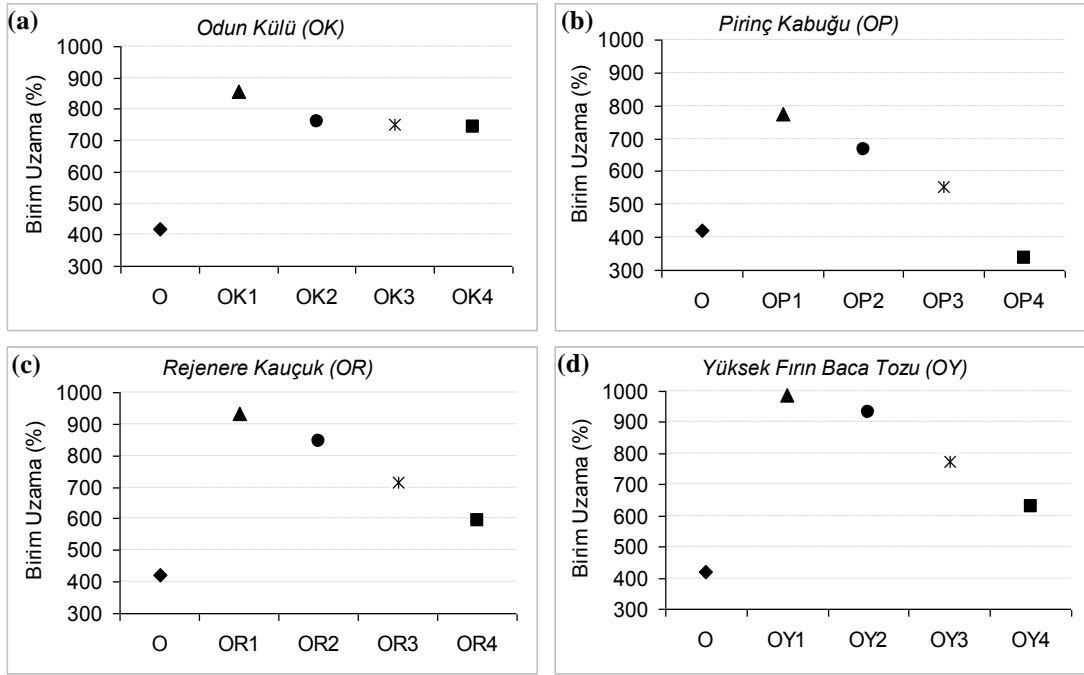
oranının artması, malzemenin sertliğinin arttırarak, karışımların kopma mukavemetini de azaltmaktadır. Mohan tarafından yapılan bir çalışmada, karışımlara ilave edilen dolgu miktarının artması ile, bu tür bir davranış sergilediği belirtilmiştir (Mohan, 2011).

Genel bir değerlendirme yapıldığında, yüksek fırın baca tozunun tane boyutu deneysel çalışmalarda kullanılan diğer dolgu malzemelerinden daha küçük (odun külü hariç) boyutlu olduğu görülmektedir. Dolgu malzemelerinin tane boyutunun büyük olması kopma mukavemetini azaltırken, tane boyutu küçüldüğünde karışımların kopma mukavemetlerinin arttığı belirlenmiştir (Poh, 2002). Bu çalışmada, en yüksek kopma dayanımı ve kauçuk ile dolguların birbirleri arasındaki etkileşimin en ideal olduğu karışımların, OY karışımları olduğu belirlenmiştir.

OY karışımlarına ait, kopma mukavemeti test sonuçları ve SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, orijinal karışıma ilave edilen yüksek fırın baca tozunun çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığı ifade edilebilir. Vulkanizasyon işlemleri sonrasında oluşan boşluklu yapı, orijinal karışıma göre daha yüksek kopma mukavemetine sahip olması, bunu düşüncüyü doğrulamaktadır. Kopma dayanımının dolgu miktarının artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi ise, karışım içerisindeki kauçuk oranının dolgu oranına göre azalmasıdır. OP4 karışımında kauçuğa göre, toplam dolgu oranı % 128,4'dir. Kauçuk oranı düştüğünden dolayı, kopma dayanımında azalmaktadır.

5.1.5. Birim Uzama Test Sonuçları

Elastomer malzemeler süper plastik özelliklerinden dolayı, diğer polimer dışı mühendislik malzemelere göre kullanım üstünlüğüne sahiptir. Bu sebeple, tasarlanan elastomer malzemelerin birim uzama değerlerinin yüksek olması istenmektedir. TS 5499 standardına göre, elastomerlerde min. % 200 birim uzama olması istenmektedir. Şekil 5.16'da yapılan çekme deneyinden elde edilen birim uzama değerleri verilmiştir.



Şekil 5.16. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların birim uzama test sonuçları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

Birim uzama test sonuçları incelendiğinde, orjinal karışım içerisinde dolgu malzemelerinin oranı arttıkça, birim uzama değerlerinin azaldığı görülmektedir. En yüksek birim uzama değeri OY karışımlarında elde edilmiştir. Dolgu miktarları belirlenen oranlarda artırıldığında OK karışımları, lineer olarak azaldığı görülmektedir. Diğer karışımlarda ise dolgu oranlarının artmasıyla birim uzama değerlerinde hızlı bir şekilde azalmaların olduğu gözlenmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda, karışımlardaki SiO₂ dolgu miktarının azalmasının, karışımların birim uzama değerini azatlığı belirtilmektedir (Hassan, 2012; Mohan, 2012). OY1 karışımının birim uzama değeri, orijinal karışımına göre % 135,5 oranında artmıştır. OY2 karışımlarında ise orijinal karışımına göre % 121, OY3 karışımında % 84 ve son olarak da OY4 karışımında toplam birim uzama % 47 oranında artmaktadır.

OK karışımları içerisinde en yüksek birim uzama değeri, OK1 karışımında elde edilmiştir. OK1'de ilave dolgu olarak kullanılan odun külü, orijinal karışımına göre birim uzama değerini % 103 oranında artmıştır. OK4 karışımında ise % 76 oranında bir artış kaydedilmiştir. OK2 karışımında % 80 ve OK3 karışımında % 77 oranında artışlar olduğu belirlenmiştir. Bu artış, odun külü içerisinde bulunan % 1 oranında

kükürtle ilişkilidir. Kükürtün çapraz bağ sayısını arttırdığı, bu nedenle de birim uzama miktarının arttığı, Manshaie ve Sengloyluan tarafından yapılan çalışmalarda da vurgulanmaktadır (Manshaie, 2011; Sengloyluan, 2014). Çekme testlerinden elde edilen birim uzama değerleri daha önce yapılan bu çalışmalarla desteklenmektedir.

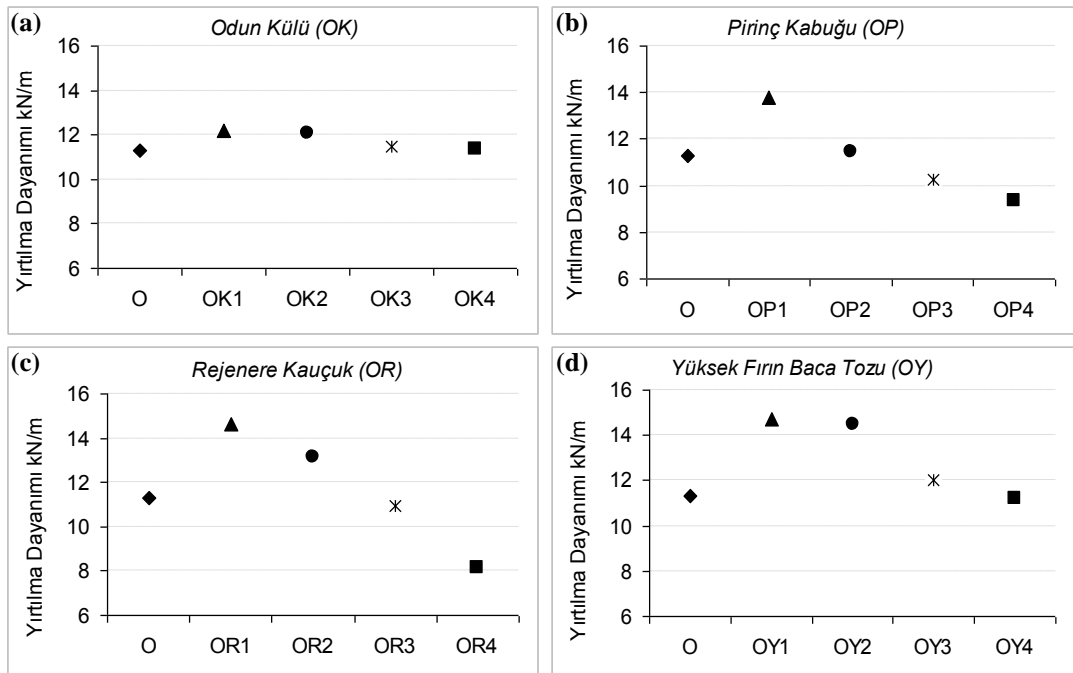
OP karışımlarında en yüksek birim uzama değeri OP1 karışımında elde edilmiştir. Orijinal karışıma göre birim uzama değerini % 84 oranında artmaktadır. OR karışımlarında en yüksek birim uzama değeri, OR1 karışımından elde edilmiştir. Orijinal karışıma göre birim uzama değeri % 121 oranında artmıştır. Rejenere kauçuğun kullanıldığı bir çalışmada ise, kauçuk matris içerisine % 20 oranında rejenere kauçuk ilave edildiğinde karışımın, birim uzama değerinde iki kat artış olduğu belirtilmektedir (Debapriya, 2013). OR1 karışımında toplam 526,5 g NR/SBR, 100 g da rejenere kauçuk mevcuttur. Yaklaşık olarak toplam kauçuk miktarının % 20'si kadar rejenere kauçuk ilave edilmiştir. Bu durumda OR karışımın birim uzama sonuçları ile Debapriya tarafından çalışmadan elde edilen birim uzama test sonuçları, birbirlerini doğrulamaktadır.

Birim uzama için genel bir değerlendirme yapıldığında ise, kullanılan dolgu malzemelerinin elastomer malzemelerde kullanılmasının olumsuzluk bir etkisi gözlenmemiştir. Vahapoğlu tarafından yapılan bir çalışmada, kauçuk türü malzemelerin mekanik özelliklerinin (kopma mukavemeti, kopma uzaması), malzemenin yapısına ve malzemeye ilave edilen, katkı ve dolgu malzemesine bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir (Vahapoğlu, 2006). Kullanılan dolgu malzemelerinin, birim uzama testinden elde edilen verilere göre, NR/SBR matrisli elastomer malzemeler de verilen oranlarda kullanılabildiği görülmüştür.

5.1.6. Yırtılma Dayanımı Test Sonuçları

Elastomer malzemelerin kullanıldığı alana göre yırtılma dayanımlarından istenilen özelliklerde farklıdır. Bu yüzden, TS 5499 standartında belirlenen uygunluk değeri min. 6 kN/m'dir.

Elastomer malzemelerin statik ve mekanik özelliklerini etkileyen en büyük faktör, elastomer tipi ve karışıma ilave edilecek dolgu ve katkı malzemeleridir. Elastomer malzemenin yırtılma mukavemeti, kopma mukavemeti ve birim uzama değeriyle doğru orantılıdır. Yırtılma mukavemeti ve birim uzama değerleri arttığında, yırtılma dayanımında artmaktadır. Bu durum, karışım içerisinde çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Karışımlarda çapraz bağ yoğunluğu arttığında bu üç özellikte buna bağlı olarak artmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımlara, uygulanan yırtılma testi sonuçları Şekil 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.17. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların yırtılma test sonuçları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

Deneysel çalışmalarda kullanılan dolgu malzemesi oranının karışımların içerisinde artması ile hazırlanan karışımların yırtılma dayanımlarını azaltmaktadır. En yüksek yırtılma dayanımı, yüksek fırın baca tozu ilave edilen OY1 karışımından elde edilmiştir. Orijinal karışıma göre yırtılma dayanımı % 30 oranında artmıştır. OY2 karışımında ise, orijinal karışıma göre % 28 oranında artmıştır. OY3 karışımında % 6,6 oranında artarken, OY4 karışımında % 0,79 oranında, yırtılma dayanımının arttığı gözlenmiştir. Yüksek fırın baca tozunun kimyasal bileşimindeki, CaO, MgO, ZnO gibi metal oksitleri aktivatör olarak kullanıldığında, çapraz bağ yoğunluğunu ve

yırtilma dayanımını arttırdığı Brydsonun yaptığı bir çalışmada vurgulanmaktadır (Brydson, 1988). Kauçuklar gibi anyonik malzemeler, metal aktivatörler, ilave edildiğinde, kauçuğun daha iyi vulkanize olmasına ve çapraz bağ yoğunluğunun artmasına yardımcı olmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte, yırtilma dayanımında artmaktadır. Kauçuk matrisi içerisine metal oksitler ya da hidroksitler ilave edildiğinde kauçuk yapısını oluşturan, makro moleküllerin karboksilik yüzeyinde, çapraz bağlar oluşmaktadır. Metal oksitler katyon yüklü, dolgu katılmamış saf (doymamış) kauçuklar ise anyoniktir. Bu sebepten dolayı, aralarında iyonik bağ oluştururlar (Mandal, 1995). Saf kauçukların karakteristik özelliği C=C bağlarının metal oksitlerle reaksiyona girmesine olanak tanımaktadır. Karışımlardaki kükürt orana bağlı olarak farklı boylarda melez iyonik bağ ve hibrit yapı oluşmaktadır (Mandal, 1996; Hamed ve Hau, 2004). İyonik bağ yoğunluğunun, matris malzeme içerisinde artması, OY karışımlarının yırtilma dayanımını arttırdığı düşünülmektedir. Ahmed ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, MgO elementinin ZnO elementine göre çapraz bağı % 10 oranında arttırdığı tespit edilmiştir (Ahmed, 2013). MgO elementinin hidrokarbon zinciri üzerine kükürdün taşınmasında daha aktif bir rol oynadığı bilinmektedir (Bhowmick, 2002). Buna bağlı olarak yüksek fırın baca tozunun kimyasal bileşiminde bulunan, MgO, MnO, ZnO ve SiO₂ elementlerinin yırtilma dayanımını arttırdığı doğrulanmıştır. Odun külünün kimyasal bileşiminde bulunan, % 1,21 oranında kükürt ve % 7,57 oranındaki Mg elementleri yırtilma dayanımını arttırmıştır.

Şekil 5.17a'da verilen OK karışımlarına ait test sonuçlarında ilave dolgu olarak kullanılan odun külünün, bütün kombinasyonlarındaki karışımların yırtilma dayanımı orijinal karışımın yırtilma dayanımından daha fazla yükselttiği görülmüştür. Dolgu oranlarının artmasıyla birlikte, meydana gelen yırtilma dayanımındaki azalmanın en düşük olduğu karışımlardır. OK1 karışımında yırtilma dayanımı 12,19 kN/m, OK4 karışımında ise yırtilma dayanımı 11,33 kN/m'dir. Bu iki karışım arasındaki yırtilma dayanım farkı 0,86 kN/m olduğu görülmektedir. Şeki 5.17b'de verilen OP karışımlarına ait yırtilma dayanımı test sonuçları incelendiğinde, dolgu oranlarının artmasıyla meydana gelen yırtilma dayanımındaki azalma daha fazladır. OP1 ve OP4 karışımları arasında yırtilma dayanım farkı 6,52 kN/m olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi OK karışımlarında ilave olarak kullanılan odun külünün, ortalama tane boyutu

20 µm'dur. OP karışımlarına ilave edilen pirinç kabuğunun tane boyutu ise 100 µm'dur. Pirinç kabuğunun tane boyutunun büyük olması yırtılma dayanımını olumsuz yönde etkilemiştir. Akçakale tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan dolgu malzemelerinin tane boyutu, elastomer malzemelerin yırtılma dayanımını düşürdüğü belirtilmektedir (Akçakale, 2008). Orijinal karışıma ilave edilen (odun külü, pirinç kabuğu, rejenere kauçuk ve yüksek fırın baca tozu) dolgu malzemelerinin gerek kimyasal yapısı, gerekse fiziksel özellikleri bakımından elastomer esaslı kauçuk malzemelerde, verilen oranlarda kullanıldığında yırtılma dayanımını arttırdığı görülmüştür.

5.1.7. Ross-Flex Esnetme (Bükülme) Test Sonuçları

Elastomer malzemelerde aranan özelliklerden biriside bükülme özelliğidir. Elastomer malzemelerin bükülme özellikleri, yapıda meydana gelmesi muhtemel çatlakların, malzemenin bükülme davranışına etkisinin anlaşılması açısından önemlidir. Esnetme deneyi sırasında numunelere açılan çentikteki genişlemeler belirli aralıklarla ölçüm yapılarak genişlemeler hesaplanmıştır. TS 5499 standardına göre çentikteki genişleme miktarı 30 000 adımda, max. 4 mm olmalıdır. Ross esnetme deneyi normal şartlarda 30 000 bükülme sonunda tamamlanmaktadır (Deneye başlamadan önce, açılan 2 mm uzunluğundaki çentikte her hangi bir genişleme olmazsa veya 6 mm büyüklüğüne ulaşmamışsa bükülme sayısı önce 100 000'e sonrada 150 000'e çıkarılmaktadır). Çizelge 5.2'da Ross-Flex esnetme deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.2. Karışımların Ross-Flex esnetme test sonuçları.

Karışımlar	30.000 Bükülme	100.000 Bükülme	150.000 Bükülme
O	0,5	1	1,5
OK1	0,7	1,7	1,7
OK2	0,8	1,2	1,5
OK3	1,4	1,4	1,4
OK4	1,2	1,3	1,3
OP1	0	0,7	0,7
OP2	0,2	0,75	0,75
OP3	0,3	1,5	2,05
OP4	0,7	1,5	3
OR1	0	0	0,2
OR2	0	0	0,25
OR3	0	0,1	0,3
OR4	0,1	0,2	0,35
OY1	0,1	0,2	0,4
OY2	0,2	0,5	0,5
OY3	0,2	0,6	0,6
OY4	0,3	0,7	0,7

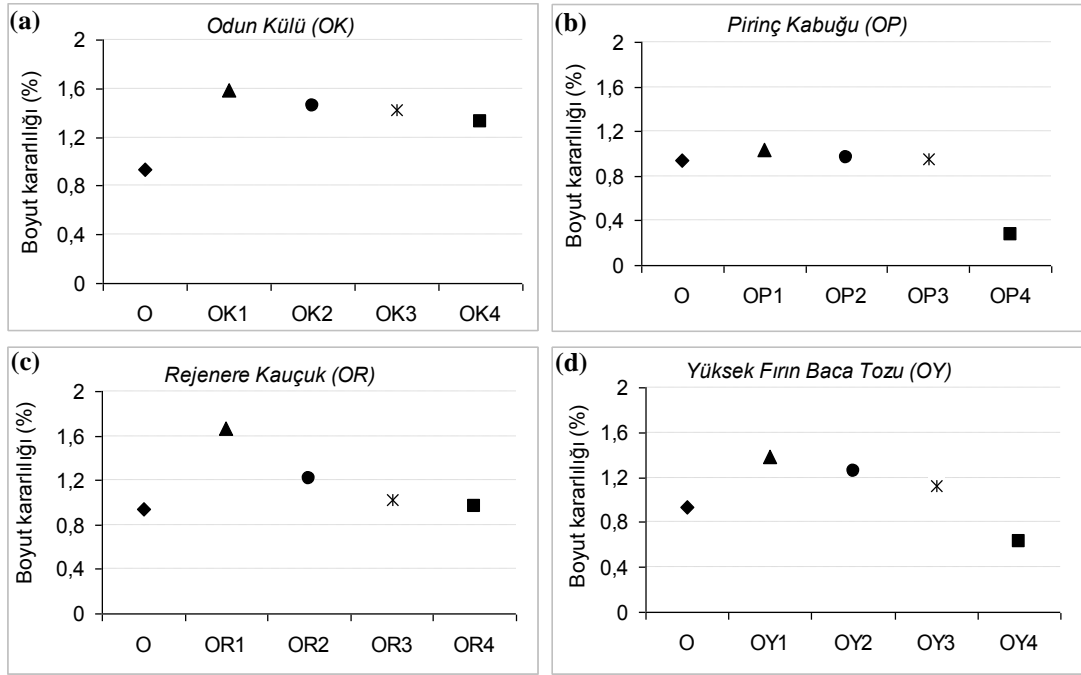
Çizelge 5.2 de verilen bükülme test sonuçları incelendiğinde, kullanılan dolgu miktarındaki artışa bağlı olarak OP, OR ve OY karışımlarındaki çentikteki genişleme artmıştır. Fakat OK karışımlarının esnetme test sonuçlarında, tersi bir durum görülmektedir. En yüksek esnetme kabiliyeti ise OR karışımlarında elde edilmiştir. OR karışımları ile orijinal karışım mukayese edildiğinde, OR karışımlarının esneme kabiliyetinin orijinal karışıma göre % 86,6 oranında arttığı belirlenmiştir. Aynı şekilde OY karışımlarının orijinal karışıma göre % 73 oranında arttığı, fakat OK1 karışımının esneme kabiliyetinin orijinal karışıma göre, % 13 oranında azaldığı anlaşılmaktadır. OK2, OK3 ve OK4 karışımlarında ise esneme kabiliyetleri ise, OK1 karışımına göre artış göstermektedir.

Yapılan esnetme deneyinde en düşük sonuçlar ise OP karışımlarında elde edilmiştir. Pirinç kabuklarının tane boyutları daha büyük olduğu için, karışımlar içerisinde, homojen olarak dağılmamıştır. Tüm karışımlar içerisinde sadece OP karışımlarında dolgu malzemesinin matris içerisinde heterojen bir dağılım gösterdiği içinde orijinal karışıma göre esnetme kabiliyetinde azalma olduğu görülmüştür. OP karışımlarındaki en yüksek değer OP4'de çentik genişliği 3 mm, en düşük değer ise OP1 karışımında 0,7 mm olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan karışımların, esnetme deneyinden elde edilen sonuçların, yapılan benzer

çalışmalardaki elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir (Uluğ, 2011; Akçakale, 2008).

5.1.8. Boyut Kararlılığı Test Sonuçları

Boyut kararlılığı testi malzemelerin ısı işlem sonrası boyutlarındaki değişimi belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Genellikle yüksek sıcaklıkta çalışan malzemelerin sıcaklığa karşı kararlılığını ve sıcaklık karşısındaki boyut değişimlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Elastomer malzemeler, ısıtıldıklarında boyut kararlılıklarında ve aşınma dirençlerinde azalma olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, kullanılan dolgu malzemelerinin kauçukla kimyasal olarak değil fiziksel olarak bağlanmaları istenir. Yapılan literatür incelemelerinde, elastomer malzemelerin boyut kararlılığı ile ilgili karşılaştırma yapılabilecek veriler bulunamamıştır. Bu nedenle yapılan çalışmada karşılaştırma işlemi, polimer ve elastomer sektöründe hizmet veren işletmelerin, elastomer malzemelerin boyut kararlılığındaki değişimi ölçü alınmıştır. Bu değerlendirmelere göre 70 Shore A ve üzeri sertliğe sahip elastomerlerin şekil değişikliği % 1, 70 Shore A'dan daha sünek (yumuşak) elastomer malzemelerin ise en fazla şekil değişimi % 3 olması gerektiği belirtilmektedir.



Şekil 5.18. Farklı dolgu malzemeleri ilave edilerek üretilen karışımların boyut kararlılığı test sonuçları, a) odun külü, b) pirinç kabuğu, c) rejenere kauçuk, d) yüksek fırın baca tozu.

Şekil 5.18’de verilen deney sonuçları incelendiğinde, en az birim şekil değişimi, OP karışımlarında elde edilmiştir. OP4 karışımı sıcaklığın etkisiyle % 0,6 oranında şekil değişimi gösterirken, OP1 karışımında ise % 0,96 şekil değişimi gözlenmiştir. En yüksek birim şekil değişimi ise OR karışımlarında elde edilmiştir. OR1 karışımının sıcaklığa bağlı birim şekil değişimi % 1,5 olarak hesaplanırken, OR4 karışımında birim şekil değişimi ise % 1,06 olarak hesaplanmıştır. Karışımlara ilave edilen dolgu oranlarına göre (% ağırlık), OR karışımlarından elde edilen sonuçlarla (Şekil 5.18c), OK karışımlarından elde edilen sonuçların (Şekil 5.18a) birbirlerine benzer olduğu görülmektedir. OP ve OY karışımları da birbirleri ile mukayese edildiğinde yine sonuçların benzer olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.18’de verilen sonuçlarda dolgu malzemesi oranlarının artması ile birlikte karışımların, sıcaklık karşısındaki şekil değiştirme miktarı azalmaktadır. Bu sonuçlara bağlı olarak, tane boyutunun sıcaklığa karşı boyut değişimi üzerine bir etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Sonuçlara etki eden sebebin kimyasal çözünme ile ilgili olduğu düşünülmektedir. OP karışımlarında ilave dolgu olarak kullanılan pirinç kabuğu, organik bir malzemedir. Organik malzemeler sıcaklığın etkisiyle, elastomer

malzemelerin içerisinde çözünmezler. Buna karşılık yüksek sıcaklıklarda, karışımların ısıl kararlılığını arttırmaktadır. Shuang tarafından yapılan bir çalışmada, organik dolgu malzemelerinin, elastomer malzemeler içerisinde çözünmediği, buna karşılık karışımların kimyasallara ve hidrolize karşı, direncini arttırdığı belirtilmiştir (Shuang, 2014). Deneysel çalışmalarda karışımlara uygulanan, boyut kararlılığı testinden elde edilen sonuçlar ile Shuang'ın çalışmalarında elde edilen sonuçlar birbirlerini doğrular niteliktedir.

5.2. KARIŞIMLARIN BİRİM FİYAT ANALİZİ

Elastomer malzemelerin fiyatları; tasarım, kullanım alanı ve dayanımla doğru orantılı olarak değişmektedir. Elastomer malzemelerin kullanıldığı iklim şartları, kullanılan dolgu ve katkı malzemeleri doğal ortam, ısı ve yağlara karşı davranışları, elastomer malzemelerin birim fiyatlarını da etkilemektedir. Malzeme fiyatlarının yüksek olması, üreticileri optimum şartları sağlayacak ucuz hammadde arayışına yönlendirmektedir. Üretilen matris malzemelerin içerisine, farklı dolgu ve katkı malzemeleri ilave edilerek, istenilen özelliklere sahip elastomer malzemeler üretilmektedir.

Elastomer malzemelerin fiyatlarının yüksek olması, hem üretici hem de tüketici için büyük bir dezavantajdır. Bir elastomer malzemenin maliyeti düşürülürken , mekanik özelliklerinde (çekme, yırtılma vb.), korunmasına dikkat edilmelidir. Bu çalışmada kullanılan karışımların, birim fiyatları Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Karışımların birim fiyatları.

Orijinal karışımın birim fiyatı 2 \$/kg			
Yeni Karışımlar	Birim Fiyat	Yeni Karışımlar	Birim fiyat
OK1	1,82	OR1	1,9
OK2	1,63	OR2	1,8
OK3	1,43	OR3	1,7
OK4	1,24	OR4	1,6
OP1	1,823	OY1	1,821
OP2	1,635	OY2	1,632
OP3	1,47	OY3	1,432
OP4	1,245	OY4	1,243

Kullanılan dolgu malzemeleri rejenere kauçuk hariç geri dönüşümü yapılmayan atık mazlemelerdir ve maddi bir değeride yoktur. Çalışmada kullanılan yeni dolgulu karışımların (dolgu oranına bağlı olarak) birim fiyatı, O karışımına göre, düşmüştür. En düşük birim fiyat, OK4 karışımına aittir. O karışımına göre birim fiyatı % 38 oranında azalmaktadır. OK1 karışımında ise birim fiyat % 14 oranında azalmıştır. Oluşturulan karışımlarda, en yüksek birim fiyat OR1 karışımına ve rejenere kauçuk kullanılan diğer karışımlara aittir. Rejenere kauçuk üretim endüstrinin bir çok alanında kullanılmaya başlamasıyla birlikte, geri dönüşümüne büyük bir önem verilmektedir. Bu durum rejenere kauçuğun endüstri alanında kullanılmasına bağlı olarak ilave maliyet oluşturmaktadır. Yeni karışımlara ilave edilen odun külü, yüksek fırın baca tozu ve pirinç kabuğu orijinal karışıma göre maliyeti yaklaşık olarak karışımda kullanıldığı oranda azalmaktadır. Rejenere kauçuk ise silika ve NR/SBR malzemelerine göre daha ucuz olduğundan dolayı, maliyeti en az % 5, en çok ise % 20 oranında azalmaktadır.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma iki temel aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada orijinal karışımda bulunan dolgu malzemeleri çıkartılarak yerlerine % 10-40 oranında yeni dolgular ilave edilmiştir. Bu dolguların mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen mekanik test sonucunda yırtılmanın ve kopma dayanımının istenilen standardı karşılamadığı görülmüştür. Elastomer malzemelerde genellikle yırtılma ve çekme dayanımının yüksek olması istenmektedir. Bu nedenle karışımlarda değişiklik yapılarak, ikinci aşamaya geçilmiştir. İkinci aşamada orijinal karışımda dolgu malzemesi olarak kullanılan SiO_2 ve CaCO_3 dolgularına ek olarak odun külü, pirinç kabuğu, yüksek fırın baca tozu ve rejenere kauçuktan karışıma ayrı ayrı ilave edilerek toplam orijinalle birlikte 17 karışım oluşturulmuştur. Elde edilen bu karışımlara yoğunluk, sertlik, aşınma, kopma, birim uzama, yırtılma, esnetme ve boyut kararlılığı testleri yapılmıştır. Çalışmada kullanılan dolgulara göre maliyet analizleri yapılmış ve SEM görüntüleri (aşınma ve kopma yüzeyinin) incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Karışımlara ilave edilen dolgu malzemelerinin yoğunluğuna bağlı olarak, odun külü ve yüksek fırın baca tozunun kullanıldığı karışımlarda yoğunluğu arttırmıştır. Pirinç kabuğu ve rejenere kauçukta kullanılan karışımlarda ise yoğunluğu azaltmıştır. Bunun sebebi kullanılan pirinç kabuğu ve rejenere kauçuğun yoğunluklarının, yüksek fırın baca tozu ve odun külünden daha düşük olmasıdır.
- O karışımını sertlik test sonuçlarına göre yeni dolgulu karışımların sertlik test sonuçları (OD4 hariç) daha düşüktür. Düşük olmasının sebebi SiO_2 dolgu malzemesi olarak kullanıldığında, karışımın sertliğinin artmasıdır. Bu duruma

bağlı olarak da karışımlarda yeni dolgu malzemelerinin ilave edilme oranı arttıkça, SiO₂ oranı düşmüştür. Bu durum yeni dolgulu karışımların sertliğini de azaltmaktadır.

- Kauçuk türü elastomer malzemelerde TS-EN 12770'a göre aşınma deneyleri sonucunda istenilen maksimum aşınma miktarı 250 mm³'tür. Karışımların arasında, en yüksek bağıl hacim kaybı OR4 karışımında, en düşük bağıl hacim kaybı ise OY1 karışımında elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, rejenere kauçuk dolgusu, elastomer malzemelere ilave edildiğinde bağıl hacim kaybını attırdığı, yüksek fırın baca tozunun ise bağıl hacim kaybını azalttığı belirlenmiştir.
- Karışımlarda kullanılan dolgu malzemesi oranlarının artmasıyla birlikte kopma dayanımının azaldığı görülmüştür. Karışımlarda kullanılan dolguların % 10 ve % 20 oranlarında kullanıldığında hem O karışımına göre, hem de diğer oranlara göre çok daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. En yüksek kopma dayanımına sahip olan karışımlar OY karışımları, en düşük olan karışımlar ise OP karışımlarıdır.
- Birim uzama test sonuçlarına göre, kullanılan bütün dolgu malzemelerinden elde edilen karışımlar, O karışımından çok daha yüksek birim uzama özelliğine sahiptir.
- Karışımların yırtılma dayanımları, kullanılan dolgu malzemesi oranlarına bağlı olarak değişmektedir. Kullanılan dolgu malzemelerinin yırtılma dayanımını arttırdığı belirlenmiştir. En yüksek yırtılma dayanımları OY karışımlarına aittir. O karışımının yırtılma dayanımı 11,3 kN/m iken O karışımına ilave olarak % 10 yüksek fırın baca tozu kullanılan, OY1 karışımının yırtılma dayanımı 14,69 kN/m'ye yükselmiştir.
- Karışımlarda kullanılan dolgu malzemelerinin, kauçuk ile dolgu arasında arayüz oluşturmasının, birim uzama, kopma ve yırtılma mukavemetini azalttığı belirlenmiştir.

- Karışımlarda kullanılan dolgu miktarının maksimum kauçuk miktarı kadar olması gerektiği aksi taktirde aşınma, kopma, yırtılma, birim uzama gibi özellikleri olumsuz etkilediği belirlenmiştir.
- Esnetme deney sonuçlarına göre, 150 000 adım sonrasında O karışımında deneye başlamadan önce açılan 2 mm çentikte deney sonrası 1,5 mm genişleme olurken, bu genişleme yeni dolgu karışımlarda daha düşüktür. Kullanılan dolgu malzemelerinin bükülme kabiliyetini arttırdığı belirlenmiştir.
- Boyut kararlılığı test sonuçlarına göre, O karışımında % 0,94 olan birim şekil değişimi odun külü ilave edilen karışımlarda artarken, yüksek fırın baca tozu, rejenere kauçuk ve pirinç kabuğu kullanılan karışımlarda azalmıştır. Endüstride istenilen uzama miktarına göre ise elde edilen sonuçlar % 3'ün altındadır.
- Birim fiyatı 2 \$/kg olan O karışımına göre mekanik özelliklerin korunarak maliyeti % 38 e kadar azalttığı belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda yapılan test sonuçlarının tamamı TS 5499'da istenilen değerleri sağlamıştır. Maliyetin düşerken mekanik özelliklerin korunması oluşturulan karışımların optimum şartları sağladığı belirlenmiştir.
- Aşınma ve kopama yüzeylerinin SEM görüntülerinde, tane boyutunun NR/SBR matris içerisine ilave edilen dolgu malzemelerinin dağılımı için önemli olduğu görülmüştür. Tane dağılımlarının homojen ya da heterojen olarak dağılmasında, tane boyutunun önemli olduğu belirlenmiştir.
- Karışıma ilave edilecek dolgu ve katkı malzemelerinin, tane boyutu ve kimyasal bileşeninin, mekanik özellikleri için önemli bir parametre olduğu görülmüştür.

Öneriler:

- Geri dönüşümü mümkün olmayan pirinç kabuğunun sert yapısından dolayı, küçük parçalara ayırmak çok zor olduğundan yakılarak külleri, NR/SBR tipi kauçuk malzemelerde, dolgu malzemesi olarak kullanılabilir.
- Çalışmada kullanılan dolgu malzemeleri NBR, EPM/EPDM, IR, IIR, CR, BR vb. malzemelerde dolgu malzemesi olarak kullanıp mekanik, kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi incelenebilir.
- Çalışmada yapılan testlere ek olarak elektrik iletkenliği, yağ direnci ve yaşlandırma deneyleri yapıp kendi aralarında karşılaştırma yapılabilir.
- Çalışmada kullanılan dolgu malzemelerinden özellikle odun külü ve yüksek fırın baca tozu polimer yapıştırıcılara ilave edilerek, yapıştırma özelliklerine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

Ahmadi, M., and Shojaei, A., “Cure kinetic and network structure of NR/SBR composites reinforced by multiwalled carbon nanotube and carbon blacks” *Thermochimica Acta*, 566: 238–248 (2013).

Ahmed, K., Nizami, S. S., and Riza, N. Z., “Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on Marble Sludge/Silica and Marble Sludge/Rice Husk derived silica”, *Journal of Advanced Research*, 5: 165–173 (2014).

Ahmed, N. M. and Nashar D. E. E., “The effect of Zinc Oxide–Phosphate Core–Shell pigments on the properties of blend rubber composites”, *Materials and Design*, 44: 1–11 (2013).

Akçakale, N., “NR/SBR tipi elastomer esaslı ayakkabı taban malzemelerinin mekaniksel özelliklerine bazı dolgu maddelerinin etkilerinin incelenmesi” Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya (2008).

Allen, G., “Rubber elasticity, Manchester's contribution over 170 years”, *Journal of Polymer Science*, 48: 197-209 (1974).

Attharangsarn, S., Ismail, H., and Ismail, J., “Carbon Black (CB)/Rice Husk Powder (RHP) Hybrid Filler-Filled Natural Rubber Composites: Effect of CB/RHP ratio on property of the composites”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51 (7): 655-662 (2012).

Babbitt, O. R., “The Vanderbilt Rubber Handbook”, *Vanderbilt Company Inc.*, 30 Wifield Street, Norwalk, C. T., USA, (1978).

Babapour, A., “Doğal Kauçuk/Bütadien kauçuk esaslı silecek lastiği malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2013).

Bağcı, İ., “Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 75,76 (2006).

Bateman, L., “The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances”. *Maclaren & Sons*, London (1963).

Brydson, J. A., “Rubbers Materials and Their Compounds”, *Elsevier Applied Science*, London (1988).

Boşnak, B., “Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2010).

Blow, C. M., “Rubber technology and manufacture”, *University of Technology*, Loughborough, Butterworths, London, 178 (1971).

Chae, Y. K., Kang, W. Y., Jang, J. H., and Choi S. S., “A simple NMR method to measure crosslink density of natural rubber composite”, *Polymer Testing*, 29: 953–957 (2010).

Curchod J., “Synthese, Proprietes et Technologie des Elastomers”, *IFOCA Yayınları* Paris (1984).

Çamkerten, R., “Polimer reaktörlerinde sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistirenin nanosilika ile oluşturduğu kompozit kalitesinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4,5,102 (2008).

Dasgupta, S., Agrawal, S. L., Bandyopadhyay, S., Charakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R. K., and Ameta, S. C., “Characterisation of Eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II”, *Polymer Testing*, 27: 277-283 (2007).

Day, J., and Miller, K., “Equi-biaxial stretching of elastomeric sheets, an analytical verification of experimental technique”, *ABAQUS 2000 User’s Conference Proceeding, Newport*, Rhode Island, 205-220 (2000).

Debapriya, D., Prabir, K. P., Madhusudan, R., and Satyaban, B., “Reinforcing effect of reclaim rubber on natural rubber/polybutadiene rubber blends”, *Materials and Design*, 46: 142–150 (2013).

Denac, M., Musil, V., and Smit I., “Polypropylene/Talc/SEBS (SEBS-g-MA) Composites. Part 2. Mechanical Properties” *Composites: Part A*, 36: 1282–1290 (2005).

Dipino, M. A., “A Practical Approach to Matching Fluorosilicone Compound Technology to Fabrication Processes and Equipment”, *Dow Corning Corporation Application Engineering and Technical Service*, May (2001).

Durmuş, A., “Şekillendirilmiş poliolefinlerin DSC ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2001).

Nashar D. E. E., Mansour S. H., and Girgis E., “Nickel and iron nano-particles in natural rubber composites”, *J. Mater Sci.*, 41: 59–64 (2006).

Nashar D. E. E., Youssef E. A. M., and Abd El-Ghaffar M. A., “Modified phosphate pigments as high performance reinforcing materials for rubber vulcanizates”, *Materials and Design*, 31: 1350–1359 (2010).

Ge, X., Li, M.C., and Cho, U.R., “Fabrication of EPDM Rubber/Organo bentonite composites: influence of hydrochloric acid on the characteristics of modified bentonite and final products”, *Polymer (Korea)*, 37 (1): 62-68 (2014).

Gent, A. N., "J. Appl." *Polym. Sci.* 3: 3787 (1965).

Ghoreishy, M. H. R., Nouri, M. R., and Naderi, G., "Finite element analysis of a thermoplastic elastomer melt flow in the metering region of a single screw extruder", *Computational Materials Science*, 34: 389-396 (2005).

George, S. C., Ninan, K. N., and Thomas, S., "Permeation of nitrogen and oxygen gases through Styrene-Butadiene Rubber, Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber-Natural Rubber blend membranes", *Eurpe Polymer J.*, 37: 183 (2001).

Gough, J., "A description of a property of caoutchouc, or indian rubber, with some reflections on the cause of the elasticity of this substance", *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester*, 1: 288-295 (1805).

Hassan, H. H., Ateia, E., Darwish, N. A., Halim S.F., and Abd El-Aziz A. K., "Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber", *Materials and Design*, 34: 533-540 (2012).

Hamed, G. R. and Hua, K. C., "Effect of ZnO particle size on the curing of carboxylated NBR and carboxylated SBR", *Rubber Chemistry and Technology*, 77: 214-226 (2004).

Hertz, D. L. and Farinella, A. C., "Shore A Durometer and Engineering Properties", *New York Rubber Group*, September (1998).

Ichazo, M. N., Hernandez M., Albano C. and Gonzales J., "Natural rubber filled with wood-floor, influence of particle size", *Proc. of the 8th Polym. of Adv. Tech. Int. Sym. Budapest*, Hungary, 13,14 (2005).

Ismail, H., Shaari, S. M. and Othman, N., "The effect of chitosan loading on the curing characteristics, mechanical and morphological properties of chitosan filled, Natural Rubber (NR), Epoxidised Natural Rubber (ENR) and Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Compounds" *Polymer Testing*, 30: 784-790 (2011).

İyibakar, G., "Polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansla değişimlerinin incelenmesi", Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir (2003).

Joule, J. P., "On some thermo-dynamic properties and solids, philosophical" *Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 149: 91-131 (1859).

Jolene, F. S., Nunes, R. C. R. and Pita, V. J. R. R., "Rheological behavior of mineral fillers in shoe soles composites", *Universidade Federal do Rio de Janeiro P.O Box 68525 Rio de Janeiro*, Brazil (2000).

Kader, M.A. and Nah, C., "Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites", *Polymer*, 45: 2237-2247 (2004).

Karataş, A., “Elastomer malzemelerin statik ve dinamik özellikleri” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2001).

Kandemirli, F., Demirhan E. and Kandemirli, M., “Behavior of furnace black types in Cis Polybutadiene Rubber (CBR) compounds and changes in the rheological properties of SBR-1502/CBR-1203 types of rubber compounds”, *Polymer Testing*, 21: 367-371 (2002).

Katkisis, N., Zahradnik, F., Helmschrott, A., Münstedt, H. and Vital, A., “Thermal stability of Poly(methyl methacrylate)/Silica nano and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments”, *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1966-1976 (2007).

Kısacık, F., “İki komponentli kauçuk hortum”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli (2006).

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

Low, K. O., and Teo, W. C., “Characteristics of SBR, Neoprene and EPDM compounds in a single-pass pendulum scratch” *Tribology International*, 54: 9-16 (2012).

Mahmoud, M. A., Galal, A. I. and Mohamed, M. A. H., “Improvement of egyptian talc quality for industrial uses by flotation process and leaching” *Int. J. Miner. Process*, 83: 132–145 (2007).

Marecha, E., “Creation and Development of Thermoplastic”, *Elastomers, and Their Position Among Organic Materials*, England (2001).

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

Martinez, J. D., Puy, N., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, V. M. and Mastral, M. A., “Waste tyre pyrolysis – a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23: 179–213 (2013).

Mandal, U. K., Tiripathy, D. K. and De, S.K., “Dynamic mechanical spectroscopic studies on plasticization of an ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber by ammonia”, *Polymer*, 37: 5739–5742 (1996).

Mandal, U. K., Tiripathy, D. K. and De, S. K., “Effect of carbonblack fillers on dynamic mechanical properties of ionic elastomer based on carboxylated nitrile rubber”, *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 24: 19–25 (1995).

Manshaie, R., Khorasani, S. N., Veshare S. J. and Abadchi, M. R., “Effect of electron beam irradiation on the properties of Natural Rubber (NR)/Styrene–Butadiene Rubber (SBR) Blend”, *Radiation Physics and Chemistry*, 80: 100–106 (2011).

Mohan T.P., Kuriakose J. and Kanny K., “Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of Natural Rubber–Styrene Butadiene Rubber (NR–SBR)”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17: 264–270 (2011).

Mohan T. P., Kuriakose J., and Kanny K., “Water uptake and mechanical properties of Natural Rubber–Styrene Butadiene Rubber (NR-SR)–nanoclay composites”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17: 979–985 (2012).

Moya, X., Kar-Narayan, S. and Mathur, N. D., “Caloric materials near ferroic phase transitions” *Nature Materials*, 13: 439–450 (2014).

Nakason, C., Worlee, A., and Salaeh, S., “Effect of vulcanization systems on properties and recyclability of dynamically cured epoxidized natural rubber/polypropylene blends”, *Polymer Testing*, 27: 858-869 (2008).

Nestor, P. O., “Elastomers in cars”, *Plastics and Rubber*, 1 (4) (1976).

Öter, M., “Düşük poliaromatik hidrokarbon (PAH) içerikli işleme yağları ile lastik hamurları tasarımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli (2011).

Öztürk, E., “Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya (2008).

Pay, E., “Taşıt lastiklerinin tasarım ve üretim teknolojisi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2009).

Park, S. and Cho, K., “Filler-elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267: 86-91 (2003).

Pasertsri S., Lagarde F., Rattanasom N., Sirisinha C. and Daniel P., “Raman spectroscopy and thermal analysis of gum and silica-filled NR/SBR blends prepared from latex system”, *Polymer Testing*, 32: 852–861 (2013).

Pehlivanlı, Z., “Plastik enjeksiyon makinalarındaki faz dönüşümünün incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Kırkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırkkale (2004).

Peter B., “Some Engineering Applications of Natural Rubber, Plastics and Rubber”, *Lindley*, 2 (1): 50-100 (1977).

Rajasekar, R., Nayak, G. C., Malas, A., and Das, C. K., “Development of compatibilized SBR and EPR nano composites containing dual filler system” *Materials and Design*, 35: 878–885 (2012).

Rodgers, B., “Rubber Compounding, Chemistry and Applications”, *The Goodyear Tire & Rubber Company*, Akron, Ohio, 131, 270, 403, 414-415, 420 (2004).

- Saçak, M., “Polimer Teknolojisi”, *Gazi Kitapevi*, Ankara, (2005).
- Saltman, M. W., “Styrene-Butadiene rubber”, *Rubber Technology*, 1: 178-198 (1973).
- Savaşçı, Ö. T., Uyanık, N., ve Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitapevi*, İstanbul, 66-68 (1998).
- Savran, Ö.H., “Elastomer Teknolojisi 1”, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, (2001a).
- Savran, Ö.H., “Elastomer Teknolojisi 2, Temel Elastomerler”, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, (2001b).
- Schweitzer, P.A., “Corrosion of polymers and elastomers”, Corrosion Engineering Handbook, *CRC Press*, New York (2006).
- Semaan, M. E., Quarles, C. A. and Nikiel, L., “Carbon black and silica as reinforcers of rubber polymers: doppler broadening spectroscopy results”, *Polymer Degradation and Stability*, 75 (2): 259-266 (2002).
- Sengloyluan, K., Sahakaro K., Dierkes, W. K., Noordermeer J. W. M., “Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber”, *European Polymer Journal*, 51: 69–79 (2014).
- Sezer, E., “Sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistiren nanokompozitlerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2011).
- Shen, J., Wen, S., Du, Y., Li, N., Zhang, L., Yang, Y. and Liu, L., “The network and properties of the NR/SBR vulcanizate modified by electron beam irradiation” *Radiation Physics and Chemistry*, 92: 99–104 (2013).
- Shinzo, K., Masatoshi, T., Masahiro, F., Yuko, I., Sigeyuki, T. and Benjamin, S.H., “Role of stearic acid in the strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber synthetic Cis-1,4-Polyisoprene”, *Polymer*, 48: 3801-3808 (2007).
- Sırıwardena S., Ismail H. and Ishiaku U. S., “The Effect of Filler Loading And Curing Agent Concentration on Rheological Properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene-Terpolymer/With Rice Husk Ash Thermoplastic Elastomer Ternary Composites”, *School of Materials and Mineral Resources Engineering, University Sains*, Malaysia (2001).
- Soyel, D., “Sonlu elemanlar metodu ile NR/SBR tipi elastomer esaslı malzemelerin davranış modellerinin belirlenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya (2008).
- Soylu, H., “Kauçuk işenmesinde perlit kullanımının kauçuk özelliklerine etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1999).

Soyubol, B., “Elastomerlerin statik ve dinamik özelliklerinin incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa (2006).

Sumaila, M., Ugheoke, B.I., Timon, L., and Oloyede, T., “A preliminary mechanical characterization of polyuretane filled with lignocellulosic materials”, *Federal University of Technology*, Yola, Nigeria, (2001).

Suphadon, N. and Busfield J. J. C., “The dynamic properties of fumed silica filled SBR as function of pre-strain” *Polymer Testing*, 30: 779–783 (2011).

Şahin, Y. M., “Scrap rubber recycling in nitrile rubber composites”, Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2001).

Tangudom P., Thongsang, S. and Sombatsompop, N., “ Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene–butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers”, *Materials and Design*, 53: 856–864 (2014).

Tepebağ, B., “Akselatörlerin vulkanizasyon üzerine etkisi”, Lisans Bitirme Tezi, *İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi*, Malatya (2007).

Uluğ, E., “SEBS/PS, SIS/PS ve SBR/PS polimer karışımlarının ayakkabı taban malzemesi olarak üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (2011).

Vahapoğlu, V., “Kauçuk türü malzemelerin inelastik özelliklerinin deneysel olarak incelenmesi” Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon (2006a).

Vahapoğlu, V., “Kauçuk Türü malzemeler II. sentetik kauçuk”, *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9: 1 (2006b).

Wang, M., Zhang, P., and Mahmud, K., “Carbon–Silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber part IX”, *Application to Truck Tire Trade Compound, Rubber Chem Technolji*, 74: 124–137 (2001).

Warrington, N., “Rubber, Footwear Open Tech”, *Satra Footwear Technology Center*, Module 31, London, (1994).

Yelkenci, B., “Kauçuk işleme prosesleri”, Lisans Bitirme Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi*, İstanbul (2008).

Zhao, S., Zhou, X., and Yu, J., “Effect of heat treatment on the mechanical properties of PIP–SiC/SiC composites fabricated with a consolidation process”, *Ceramics International*, 40: 3879–3885 (2014).

ÖZGEÇMİŞ

Şaban BÜLBÜL 1982’de Konya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Konya’da tamamladı. 1998-2001 yılları arasında Konya Endüstri ve Meslek Lisesi, elektronik bölümde okudu. 2002 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümüne öğrenci olarak kayıt yaptırdı. 2006’da Metal Öğretmenliği programından mezun oldu. 2006 yılında ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı’nda başlamış olduğu yüksek lisans programını, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal Eğitimi Anabilim Dalı’nda 2009 yılında tamamladı. 2009 yılında Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri, Metal Eğitimi Anabilim Dalında Doktoraya başlamıştır. 2011 yılında İmalat Mühendisliği Anabilim Dalına yatay geçiş yapmış ve halen öğrenci olarak devam etmektedir. 2010 yılında Şırnak Üniversitesi, Şırnak Meslek Yüksekokulunda Öğretim Görevlisi olarak işe başladı. 2011 yılında 2 seneye yakın Şırnak Meslek Yüksekokulunun müdür yardımcılığı görevini yaptı. 2013 yılında Şırnak Meslek Yüksekokulundan ayrılıp, Şırnak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Isı İletkenliği ve Termodinamik A.B.D’ da Araştırma Görevlisi olarak işe başladı. Aynı sene içerisinde Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İmalat Mühendisliği bölümüne YÖK’ün 35. maddesi gereğince Araştırma Görevlisi olarak Şırnak Üniversitesinden, Karabük Üniversitesine görevlendirilmiştir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : 100.Yıl Mahallesi 1010 Sok.
100. Yıl Sit. 4 blok No: 1
Merkez / KARABÜK

Tel : 0 543 505 37 83

E-posta : sabanbulbul42@hotmail.com