KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KISA ARAMİD ELYAF TAKVİYELİ NBR KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ

HAKAN CİMŞİT

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KISA ARAMİD ELYAF TAKVİYELİ NBR KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİ

HAKAN CİMŞİT

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ Danışman,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Doç.Dr. Mehmet KODAL Jüri Üyesi,	Kocaeli Üniversitesi	.....
Prof.Dr. Murat ŞEN Jüri Üyesi,	Hacettepe Üniversitesi	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 30.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmanın planlanmasında ve tamamlanmasında çalışma boyunca yardımını, desteğini benden esirgemeyen, her aşamasında sabırla yol gösteren danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında benden desteğini esirgemeyen bölüm hocalarıma ve laboratuvar çalışmaları sırasında destek veren bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu tez çalışmasında RPA analizlerinde yardımcı olan DRC Kauçuk San. ve Tic. A.Ş'ye ve Goodrich analizlerinde yardımcı olan Tekno Kauçuk'a teşekkür ederim.

Mayıs – 2019 Hakan CİMŞİT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR. i
İÇİNDEKİLER…… ii
ŞEKİLLER DİZİNİ……..... v
TABLOLAR DİZİNİ…… vi
SİMGELER VE KISALTMALAR vii
ÖZET……. ix
ABSTRACT……..……..... x
GİRİŞ…….. 1
1.TEORİK KISIM……..... 2
1.1. Kauçuklar……... 2
1.1.2. Sentetik kauçuklar..... 5
1.1.2.1. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) 5
1.1.2.2. Poliizopren kauçuk (IR) 6
1.1.2.3. Stiren bütadien kauçuk (SBR)..... 7
1.1.2.4. EPM ve EPDM kauçuklar..... 7
1.1.2.5. Bütadien kauçuk (Polibütadien, BR) 8
1.1.2.6. Kloropren kauçuk (CR)..... 9
1.1.2.7. Bütil kauçuk (IIR) 9
1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri..... 10
1.2.1. Dolgu maddeleri..... 10
1.2.2. Yumuşatıcılar. 10
1.2.2.1 Mineral yağlar 11
1.2.2.2 Doğal yağlar 11
1.2.2.3 Sentetik yağlar..... 11
1.2.3. Koruyucu maddeler..... 12
1.2.3.1. Antioksidanlar ve antiozanatlar (Kimyasal koruyucular) 12
1.2.3.2. Koruyucu vakslar (Fiziksel koruyucular)..... 13
1.2.4. Proses kolaylaştırıcılar 13
1.2.5. Pişiriciler…….. 13
1.2.5.1. Kükürt……. 13
1.2.5.2. Kükürt vericiler 14
1.2.5.3.Peroksitler 14
1.2.5.4. Geciktiriciler 15
1.2.5.5. Hızlandırıcılar 15
1.2.6. Diğer katkılar 16
1.2.7. Vulkanizasyon..... 16
1.3. Kauçuk Hamurunda Kullanılan Kısa Elyaflar 18
1.3.1. Doğal elyaflar..... 19
1.3.2. Aramid elyaflar 19
1.3.2.1.Meta-aramid 21
1.3.2.2. Para-aramid 21
1.3.3. Elyaf oluşumu ve üretimi 21

1.3.4. Elyafların özellikleri ve performansı 24
1.3.5. Elyafların kullanım alanları 24
1.4. Kauçuk Hamuru Hazırlama 25
1.4.1. Mil 25
1.4.2.Dahili karıştırıcı 26
1.5. Kauçuk Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Prensipleri 27
1.5.1. Reometre 27
1.5.2. Isıtmalı pres 28
1.5.3. Kauçuk proses analizörü (RPA) 28
1.5.4. Yoğunluk terazisi 29
1.5.5. Sertlik ölçer 29
1.5.6. Çekme testi 30
1.5.7. Yaşlandırma sistemi 31
1.5.8. Kalıcı deformasyon test sistemi 31
1.5.9. Dinamik mekanik analizör (DMA) 31
1.5.10. Goodrich fleksometresi 33
2.LİTERATÜR TARAMASI 34
3.MALZEMELER VE YÖNTEM 40
3.1. Malzemeler 38
3.2. Metot 39
3.2.1.Kauçuk hamuru hazırlama 39
3.2.2.Çiğ hamur karakterizasyonu 40
3.2.2.1. Reolojik özelliklerin ölçülmesi 40
3.2.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik karakterizasyon 40
3.2.3. Pişirme ve test plakalarının hazırlanması 44
3.2.4. Fiziksel ve mekanik testler 44
3.2.4.1. Sertlik testi 44
3.2.4.2. Çekme testi 44
3.2.4.3. Kalıcı deformasyon testi 44
3.2.5. Dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi 45
3.2.6. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü 45
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 46
4.1. Hamurların Reolojik Özellikleri 48
4.2. Hamurların Kauçuk Proses Analizörü ile Ölçülen Dinamik Özellikleri 50
4.2.1. Hamur ve vulkanizatlarda frekans taraması testi sonuçları 50
4.2.2. Hamurlarda payne etkisi 52
4.2.3. Lee-Pawlowski coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunlukları 52
4.3. Vulkanizatların Fiziksel ve Mekanik özellikleri 54
4.3.1. Aramid Elyaf Katkısının Vulkanizatların Sertliğine Etkisi 52
4.3.2. Aramid Elyaf Katkısı Vulkanizatların Kalıcı Def. Etkisi 52
4.3.3. Vulkanizatların çekme testi sonuçlarının değerlendirilmesi 52
4.4.Vulkanizatların Dinamik-Mekanik özellikleri 54
4.4.1. Frekans taraması 54
4.4.2. Sıcaklık taraması 55
4.5. Vulkanizatların Goodrich Fleks. Ölçülen Histeresis Özellikleri 56
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 64
ÖZGEÇMİŞ 65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğal kauçuk 3
Şekil 1.2. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı 4
Şekil 1.3. Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı 5
Şekil 1.4. Akrilonitril bütadien kauçuk kimyasal yapısı 5
Şekil 1.5. Poliizopren kauçuk kimyasal yapısı 7
Şekil 1.6. Stiren bütadien kauçuğun (SBR) kimyasal yapısı 7
Şekil 1.7. Etilen ve propilenin kopolimerizasyon reaksiyonu 8
Şekil 1.8. Etilen propilen dien kauçuk (EPDM) kauçuk sentez reaksiyonu 8
Şekil 1.9 Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı 9
Şekil 1.10. Kloropen kauçuk kimyasal yapısı 10
Şekil 1.11. Bütil kauçuğun sentez reaksiyonu 11
Şekil 1.12. Allilik hidrojenlerin konumu 14
Şekil 1.13. TMTD nin kimyasal yapısı 16
Şekil 1.14. Vulkanizasyon eğrisi 17
Şekil 1.15. Elyafların sınıflandırılması 18
Şekil 1.16. Aramid elyaf üretiminin şematik gösterimi 20
Şekil 1.17. Aramid elyaf reaksiyonu 20
Şekil 1.18. Para ve meta aramidlerin kimyasal yapıları (a)Meta-aramid:poli (m-fenilenizoftalamid) (b)Para-aramid: poli (p-fenilenteraftalamid) 22
Şekil 1.19. Para-aramid'lerden elyaf oluşumu 23
Şekil 1.20. (a) Kevlar ve (b) Technora'nın üretim prosesleri 23
Şekil 1.21. P-aramid üretimi için kuru-jet yaş çekim işleminin şematik gösterimi…… 24
Şekil 1.22. Technora'nın üretim prosesi 25
Şekil 1.23. Açık mil……. 27
Şekil 1.24. Dahili karıştırıcı (Banbury) şematik gösterimi 28
Şekil 1.25. Reometre cihazı 29
Şekil 1.26. Reometre Eğrisi 29
Şekil 1.27. Örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp geometrisi 30
Şekil 1.28. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi 31
Şekil 1.29. Üniversal çekme cihazı 32
Şekil 1.30. Kalıcı deformasyon testinin şematik gösterim 33
Şekil 1.31. DMA testine, test örneğinin uygulanan kuvvete karşı tepkisinin şematik gösterimi……. 34
Şekil 1.32. DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı 34
Şekil 1.33. Goodrich flexometresinde numuneye uygulanan deformasyonun şematik gösterimi…… 35
Şekil 4.1. Hamurların reometre eğrileri 49
Şekil 4.2. Vulkanizasyon öncesinde yapılan frekans taraması sonucu ölçülen tanδ değerleri…… 50
Şekil 4.3. Vulkanizasyon sonrası değişen frekanslarda ölçülen tan δ değerleri 51
Şekil 4.4. Farklı frekanslarda depo modülü değişimi 51

Şekil 4.5. Örneklerin %1-200 gerinim aralığındaki Payne etkisi (logaritmik) gösterim……..... 52
Şekil 4.6. Örneklerin farklı gerinim aralıkları için Payne etkisi..... 53
Şekil 4.7. Vulkanizatların orjinal ve ısıl yaşlanma sonrası sertlik değerleri 54
Şekil 4.8. Vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası kopma dayanım..... 56
Şekil 4.9. Vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası kopma uzaması 57
Şekil 4.10. Vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü……. 57
Şekil 4.11. Vulkanizatların 0-100 Hz frekans aralığındaki elastik modülü 58
Şekil 4.12. Vulkanizatların 30-200℃ sıcaklık aralığındaki elastik modülü..... 59
Şekil 4.13. Vulkanizatların Goodrich flexometresinde gerçekleştirilen ısı Oluşumu testi……..……..... 60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Doğal kauçuğun iyi ve kötü yönleri 4
Tablo 1.2. P-aramid üretiminde ısıl işlemlerin mukavemete etkisi 24
Tablo 1.3. Aramid elyafların genel kullanım alanları 26
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler 40
Tablo 3.2. Referans kauçuk (Ref-N1) hamuru bileşimi 41
Tablo 3.3. Aramid elyaf takviyeli hamur bileşimleri 42
Tablo 4.1. Hamurların reolojik özellikleri 49
Tablo 4.2. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları…. 54
Tablo 4.3. Kalıcı deformasyon (%)sonuçları 55

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

g_N : Öncü faktör değeri
G’ : Depo modülü, (kPa)
G’’ : Kayıp modülü, (kPa)
G_e° : 0,5 Hz’de pişmiş örnekten depo modülü , (kPa)
G_N^0 : 5 Hz’de pişmiş örnekten depo modülü , (kPa)
G_X : Vulkanizasyon sırasındaki kimyasal çaprazbağlanmanın modüle katkısı, (kPa)
G_N° : Depo modülü, (kPa)
η* : Kopleks viskozite
η’ : Dinamik viskozite
MH : Maksimum tork, (dNm)
ML : Minimum viskozite, (dNm)
R : Üniversal gaz sabiti, (J/mol.K)
T : Mutlak test sıcaklığı, (°C)
Tanδ : Faz açısının tanjantı
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
ts_2 : Ön pişme süresi, (dk)
t_{50} : Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t_{90} : Optimum vulkanizsyon süresi, (dk)
X_{chem} : Kimyasal çaprazbağ konsantrasyonu
X_{phy} : Fiziksel çaprazbağ konsantrasyonu
X_{tot} : Toplam çaprazbağ konsantrasyonu
ΔM : Pişme genliği

Kısaltmalar

ACN : Akrilonitril
ASTM : Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
BR : Polibütadien kauçuk
CLD : Kaprolaktam disulfid
CR : Kloropren kauçuk
CRI : Pişme hız indeksi
DBP : Dibütil ftalat
DIN : Alman Standardizasyon Enstitüsü
DINP : Diisono ftalat
DMA : Dinamik mekanik analizör
DOP : Dioktil ftalat
DOTG : Diotolil guanidin
DPG : Difenil guanidin
DPTT : Dipentametilen tiuram tetrasülfid
DTDM : Morfolin disülfid
EPM : Etilen propilen kauçuğu

EPDM	:	Etilen propilen dien kauçuğu
HVA-2	:	N, N '-m-fenilen dimaleimid
IIR	:	Bütil kauçuk
IR	:	İzopren kauçuk
IPPD	:	N-izopropil-N’-fenil-p-fenilendiamin
MBT	:	2-merkaptobenzotiazol
MBTS	:	2-2 ditiobisbenzotiazol
MDR	:	Rotorsuz reometre
NBR	:	Nitril kauçuk
NR	:	Doğal kauçuk
ODA	:	Diaminodifenileter
ODR	:	Torsiyon reometreleri
OTOS	:	N-oksietilen tiyokarbamil-n-oksietilen sülfenamid
PLA	:	Poli laktik asit
PPTA	:	Poli(p-fenilen terephtalamid)
RPA	:	Kauçuk proses analizörü
SEM	:	Taramalı elektron mikroskopisi
SBR	:	Stiren-bütadien kauçuk
SIR	:	Endonezya üretimi doğal kauçuk
SMR	:	Malezya üretimi doğal kauçuk
SSR	:	Singapur üretimi doğal kauçuk
SVR	:	Vietnam üretimi doğal kauçuk
TBzTD	:	Tetrabenzil tiuram disülfid
TETD	:	Tetraetil disülfid
TMTD	:	Tetrametil tiuram disülfid
TSR	:	Teknik özelliklerine göre sınıflandırılmış kauçuk
TTR	:	Tayland üretimi doğal kauçuk

KISA ARAMİD ELYAF TAKVİYELİ NBR KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Kauçuk (NBR), özellikle otomotiv sektöründe kauçuk hortum ve sızdırmazlık elemanlarının üretiminde en çok kullanılan kauçuklardandır. Uygun akrilonitril içeriğine sahip ve diğer özelliklerle dengede olan bir NBR tipi ile çalışıldığında yağ, yakıt ve kimyasallara karşı direnç gerektiren bir çok uygulama alanında kullanılabilir. NBR esaslı malzemelerin söz konusu özelliklerinin geliştirilmesi için uygun çözümlerden biri takviye edici kesikli elyaflar ile harmanlamadır. Elyafların NBR matris ile arayüzeyinin geliştirilmesi, dağılımın iyileştirilmesi ve böylece hedef takviye düzeyine ulaşmada önemli bir adımdır. Bu çalışmada, NBR matris içinde yüzey modifikasyonu sonrasında disperse edilmiş aramid elyaf esaslı ticari takviye malzemelerinin NBR ana matris içinde kullanıldığı durumda elde edilen malzeme özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilmiştir.

Ön karıştırılmış aramid elyaf takviyesi tüm frekanslar için, artan sıcaklık koşullarında vulkanizatların dinamik elastik modülünü geliştirmiştir. Bu artış, statik koşullardaki modül artışının 2 katına yakın seviyelerdedir. Dinamik koşullarda kullanım potansiyeli değerlendirilerek gerçekleştirilen fleksometre testlerinde vulkanizatların sergilediği ısınma, elyafın ısıl iletkenliğinin de etkisi ile, elyaf takviyesi ile belirgin şekilde azalmıştır. Orta düzeyde elyaf yüklemesi ile, hamur işlenebilirliği olumsuz etkilenmeksizin, yaşlanma ile modüldeki kontrolsüz artış engellenebilmektedir. Bu bulgular, hortum, konveyör kayışı, profil gibi NBR'nin sıkça kullanıldığı uygulamalarda karşılaşılan önemli problemlerin, önkarıştırılmış aramid alyaf kullanımı ile çözüme kavuşacabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Aramid Elyaf, Nitril Kauçuk (NBR).

THE PROPERTIES OF NBR COMPOSITES REINFORCED WITH SHORT ARAMID FIBER

ABSTRACT

Nitrile Rubber (NBR) is one of the most commonly used rubber for the production of rubber hoses and seals, especially in the automotive industry. It can be used in a wide range of applications requiring oil, fuel and chemical resistance when working with suitable acrylonitrile content of an NBR type balanced with overall properties. Reinforcing NBR with short fibers after various interphase modification is considered for improving distribution and thus achieving the target reinforcement level. In this study, the material properties obtained in the presence of an aramid fiber based commercial NBR predispersed masterbatch in the NBR main matrix were evaluated in a multifaceted manner.

Predispersed aramid fiber reinforcement improved dynamic elastic modulus of NBR vulcanizates for all the tested frequencies and for elevated temperatures. This was found as almost two times higher than that of for static test conditions. Potential usage in dynamic applications were considered and therefore Goodrich flex properties of the vulcanizates were investigated. Increase in material temperature could be controlled due to higher thermal conductivity of aramid fiber. Moderate fiber loadings resulted as a convenient solution to prevent insufficient modulus increase of the material, without almost any change in its processability. In conclusion, predespersed NBR/aramid masterbatches was found to solve most of the critical problems faced in widespread industrial NBR applications.

Keywords: Aramid Fiber, Nitrile Rubber (NBR).

GİRİŞ

Bütadien ve akrilonitrilin (ACN) kopolimeri olan Nitril kauçuk (NBR), yağ ve yakıtlara karşı dirençli en ucuz kauçuktur. Özellikle otomotiv sektöründe kauçuk hortum, o-ring, conta üretiminde, silindir kaplamalarında yaygın olarak kullanılır. NBR'nin akrilonitril oranın artışıyla birlikte yağ direnci artar, fakat malzemenin esnekliği ve kauçuksu özellikleri kötüleşir. Nitril kauçukların özelliklerini en çok etkileyen parametre yapısındaki akrilonitril (ACN) oranıdır. Kauçuk içerisindeki akrilonitril oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarla kullanılabilecek elastomerik malzemeler hazırlanabilir. Ticari olarak kullanılan nitril kauçuklarda akrilonitril oranı %18-50 arasında değişmektedir [1, 2, 3]. NBR ürünleri oldukça düşük viskozitedirler. Sıcak ve soğuk yöntem olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilirler. NBR'nin atmosferik yaşlanma, ısıl yaşlanma, dielektrik özellikleri, çekme sırasında kristallenme gibi özellikleri zayıf olmasından dolayı çeşitli katkılarla desteklenmesi gerekmektedir. NBR'nin zayıf özelliklerini geliştirmek için karbon siyahı, çeşitli lifli kompozitler (ananas yaprağı, keten, kenevir vb.) ve nanopartiküller katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu özelliklerin geliştirilmesinde kısa elyaf takviyesinden faydalanılması da yöntemler arasındadır. Bu tez çalışmasında elyaf %40 aramid elyaf, % 60 nitril kauçuktan oluşan, kauçuk matriste ön karıştırılmış (masterbatch) aramid elyaf takviyesi ele alınmıştır.

Aramid elyaflar genelde yüksek modül gerektiren malzemelerin üretiminde takviye edici olarak kullanılırlar. Diğer sentetik elyaflara nazaran çok daha az esnektirler. Bununla birlikte, aramid elyaf takviyesi yapılmış olan NBR kauçuğun akış özellikleri kötüleşmekte, bu durum özellikle ekstrüzyon ve enjeksiyon ile kalıplama sistemlerinde sorun oluşturmaktadır [4]. Bu çalışmada, NBR matris içinde yüzey modifikasyonu sonrasında disperse edilmiş aramid elyaf esaslı ticari takviye malzemelerinin NBR ana matris içinde kullanıldığı durumda elde edilen malzeme özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilmiştir.

1.TEORİK KISIM

1.1. Kauçuklar

Kauçuk malzemeler, otomotiv sektörü başta olmak üzere çok geniş bir kullanım alanına sahip olan, elastomerler grubunun altında bulunan, vulkanizasyon sonrasında elastik özellikler sergileyebilen polimerlerdir. ASTM D-1566:1993 standartında elastomerler, "çekildiklerinde boyunun en az iki katına uzayabilen, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla neredeyse orijinal boylarına hemen geri dönebilen polimerik malzemeler" olarak tanımlanmaktadır [5].

Kauçuk, tropikal ağaçlardan elde edilen doğal bir hammaddedir. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa-o-chu' dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde 'caa' odun-tahta, 'o-chu' ağlamak demektir. 'caa-o-chu' ağlayan ağaç anlamına gelmektedir. Bu ağaçlardan Brezilya kauçuk ağacı (Hevea brasiliensis) ismi verilen bir çeşidi ticari önem taşır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan doğal kauçuk (NR) üretilmektedir [6]. Kauçuğun elde edilmesine, ilk olarak Brezilya`da başlanmıştır. 19. asır başlarında yıllık üretim 30 ton iken bugün doğal kauçuk üretimi 5 milyon tona ulaşmıştır. Bunun yanısıra yılda 10 milyon ton da sentetik kauçuk üretilmektedir [7].

Doğal kauçuk ile benzer özellikler sergileyebilen malzemelerin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar sırasında, çok sayıda ve farklı özelliklerde sentetik kauçuk geliştirilmiştir. Bu sayede kendisinden beklenen özellikleri sürekli olarak sağlayabilecek şekilde tasarlanabilen sentetik kauçuk esaslı malzemeler üretilebilmeye başlanmıştır. Günümüzde sentetik kauçuk tüketiminde stiren bütadien kauçuk (SBR), etilen propilen dien kauçuk (EPDM) ve nitril kauçuk (NBR) başı çekmektedir [8].

Kauçuk 1751 yılında ilk kez teknik anlamda kullanılmıştır. 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur. 1839 yılında Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir 1912 yılında Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.

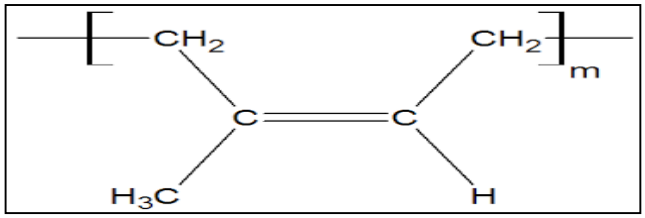
1929 yılında Hermann Staudinger bütadienden SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiş ve bu kauçukların ticari olarak üretimine başlanmıştır [9, 10, 11].1.1.1. Doğal kauçuk

Sıvı haldeki kauçuk maddesi ağacın gövdesi ile kabuğu arasında yer almaktadır. Sütü andıran bir renge sahip olduğu için Latince süt anlamına gelen latex şeklinde de tanımlanmaktadır. Ağacın gövdesi ile kabuğu arasında yer alan sıvı haldeki kauçuk (Şekil 1.1) özel aparatlar ile alınarak saklama kaplarına doldurulur. Bozulmadan saklanabilmesi için amonyak, formaldehit ve sodyum fosfat gibi maddelerin ham haldeki kauçuğun içerisine katıldığı bilinmektedir. Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının özsuyundan elde edilen ve benzerlerine ismini veren hammaddedir. Brezilya`nın Amazon bölgesi ormanlarına has bir nebat olan bu ağaç, 20 – 30 metre boyunda, yuvarlak gövdeli, yaprakları tepesinde kümelenmiş şekildedir; humusu bol, yaş topraklarda yetişir.



Şekil 1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, iyi çekme mukavemeti, iyi yırtılma direnci ve iyi yapışma kabiliyeti gibi özellikler sergilediği için araç lastikleri, titreşim sönümleyiciler, takviye malzemeleri ve kaplama karışımlarında başarılı şekilde uygulanmaktadır. Yapısı %99,9 cis 1-4 poliizoprenden oluşan doğal kauçuğun kimyasal formülü Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200.000-500.000 arasında değişmektedir. Her polimer zincirinde yaklaşık 3.000 ile 5.000 arasında izopren birimi mevcuttur. Geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğundan, mükemmel işlenebilme özellikleri gösterir [12]. Doğal kauçuk üretildiği yere göre teknik olarak da çeşitli isimler alır. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR, Vietnam üretimi SVR ve Singapur üretimi SSR adını alır [13].

Doğal kauçuğun kullanım alanları, konveyör bant, demir yolu desteği, hortum, yapıştırıcı imalatı, ayakkabı tabanı, sünger imalatı, kablo, gıda sanayinde contalar, otomotiv parçaları, sağlık ürünleri, yer döşemesi ve lateks ürünler (eldiven, emzik, top) olarak sıralanabilir. Doğal kauçuğun iyi ve kötü yönleri karşılaştırmalı olarak Tablo 1.1'de verilmiştir.

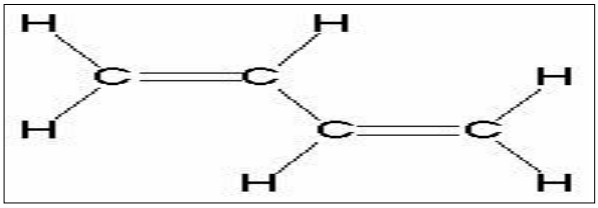
Tablo 1.1. Doğal kauçuğun iyi ve kötü yönleri

İYİ	**KÖTÜ**
Yüksek dayanıklılık	Hidrokarbonlara dayanıksızlık
Düşük deformasyon	Geniş gözenek yapısı
İyi dinamik özellikler	Hava ve ozona dayanıksızlık
Kolay işlenme	Değişken fiyat
Aşınmaya dayanım	Sıcağa dayanıksızlık
Polar sıvılara dayanıklılık	Düşük esneklik

1.1.2. Sentetik kauçuklar

En çok kullanılan sentetik kauçuklar bütadien ve stiren monomerleri ile üretilen kauçuklar olmakla birlikte, spesifik özellikleri karşılayabilmek üzere silikon, florlu kauçuklar, akrilik kauçuklar gibi daha az kullanılan alternatifler de mevcuttur [14].

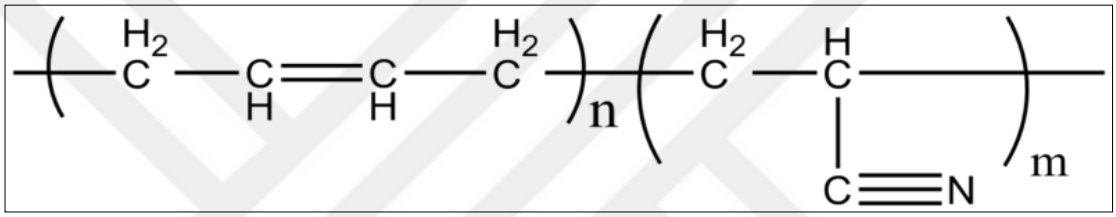
Çoğu sentetik kauçuk, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilir. Genel olarak emülsiyon polimerizasyonu daha geniş molekül ağırlığı dağılımı ve daha iyi işlenebilirlik sağlarken, çözelti polimerizasyonu ise genellikle daha dar molekül ağırlığı dağılımı ve vulkanizasyon sonrası daha iyi fiziksel özellikler sunmaktadır [15]. Şekil 1.3.'te bütadienin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.3. Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı

1.1.2.1. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

Akrilonitril ile bütadienin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Şekil 1.4'te Akrilonitril bütadien kauçuk kimyasal yapısı verilmiştir. Nitril kauçuk olarak da bilinir.



Şekil 1.4. Akrilonitril bütadien kauçuk kimyasal yapısı

NBR kauçuk üretiminde kullanılan yöntem emülsiyon polimerizasyonudur. Yöntem, SBR'nin emülsiyon polimerizasyonu prosesine oldukça benzerdir. Nitril kauçuğun özelliklerini belirleyen parametreler akrilonitril (ACN) içeriği, polimerizasyon sıcaklığı, polimerizasyonda kullanılan stabilizatörler, ortalama molekül ağırlığı ve Mooney viskozitesidir. ACN oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarda kullanılabilecek elastomerler hazırlanabilir. Bu oran %18-50 arasında değişmektedir. ACN'in kopolimer içindeki görevi polarlık kazandırarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır [16].

Nitril kauçuğun en önemli özelliği, yüksek polaritesi sayesinde çoğu yağ ve çözücüye karşı üstün dayanıklılığıdır. Kullanılacak NBR tipi, malzemeden beklenen yağ dayanımının düzeyine göre seçilir. NR ve SBR gibi genel amaçlı kauçuklarla harmanlanarak, bu kauçukların yağ dayanımı, bariyer özellikleri, aşınma direnci ve ısıl kararlılığını geliştirebilir.

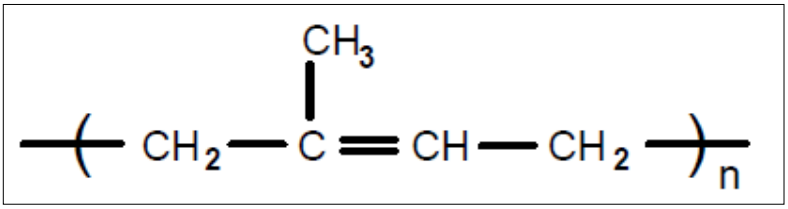
NBR ürünleri oldukça düşük viskozitedirler. NBR, çekme sırasında kristallenmez ve yüksek dayanım için başka katkı maddeleri kullanılmalıdır. Güçlendirici dolgularla

desteklendiğinde vulkanizatları çok iyi mekanik özellik gösterir. Çekme dayanımı 25 MPa'a kadar çıkabilir. Dinamik özellikleri ve kalıcı deformasyon özellikleri iyidir. Yağ ve yakıtlara dayanımı çok iyidir; bu amaçla kullanılabilecek en ucuz kauçuktur. NBR'nin doğal kauçuğa göre aşınma, yorulma, yaşlanma dayanımı daha iyidir; fakat yırtılma dayanımı ve elektriksel yalıtıkanlığı daha zayıftır.

Yağ ve yakıtlara karşı dayanım göstermesi nedeniyle o-ring üretiminde, sızdırmaz conta üretiminde, kaplin üretiminde, membran üretiminde, silindir kaplama (matbaa, tekstil sanayinde sert ve yumuşak silindir kaplamaları), yakıt ve yağ hortumu üretiminde, pnömatik ve hidrolik hortum üretiminde, bağlantı elemanı üretiminde, gıda ile temas eden parça uygulamalarında, kazan, boru ve pompa kaplamalarında, konveyör bant üretiminde, tel kablo izolasyonunda, vals kaplama üretiminde, aşınmaya dayanıklı parçaların üretiminde, iş elbisesi ve ayakkabı tabanı (bot) üretiminde, lastik klişe ve mühür üretiminde kullanılmaktadır [12-17].

1.1.2.2. Poliizopren kauçuk (IR)

Poliizopren, doğal kauçuğun yapısal birimi olan izopren monomerinin çözelti polimerizasyonu yöntemiyle dört farklı izomerik formda polimerleştirilmesi ile üretilir. Şekil 1.5'te poliizoprenin cis izomerinin kimyasal yapısı verilmiştir [18].

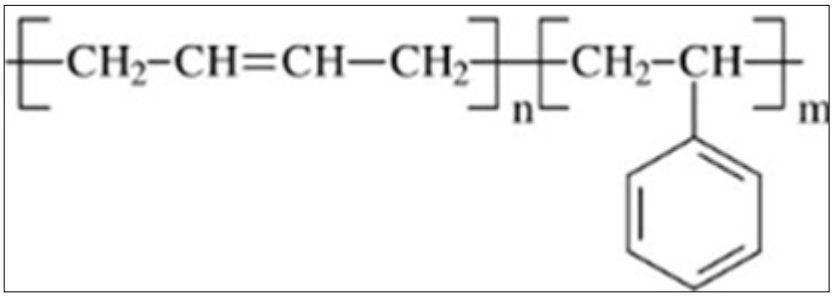


Şekil 1.5. Poliizopren kauçuk kimyasal yapısı

Günümüzde poliizopren, genellikle lityum veya Zeigler-Natta katalizörleri kullanılarak üretilmektedir. Poliizopren, cis ve trans izomerlerinin her ikisini de içermektedir. Cis-1,4-poliizopren, yumuşak elastik bir kauçuktur. Trans-2,4-poliizopren ise sert kristalin bir polimerdir ve golf topları gibi sert eşyaların yapımında kullanılır. Üretilen poliizoprenin yarıdan fazlası otomobil lastiği imalatında kullanılır. Kalan kısım ise konveyör bant, conta, ayakkabı tabanı ve yer döşeme malzemesi üretiminde, kauçuk ip, biberon emziği yapımında ve sağlık sektöründe kullanılmaktadır [19].

1.1.2.3. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

SBR, stiren ve bütadienin kopolimeridir (Şekil 1.6) ve en fazla üretilen sentetik kauçuktur.



Şekil 1.6 SBR nin kimyasal yapısı

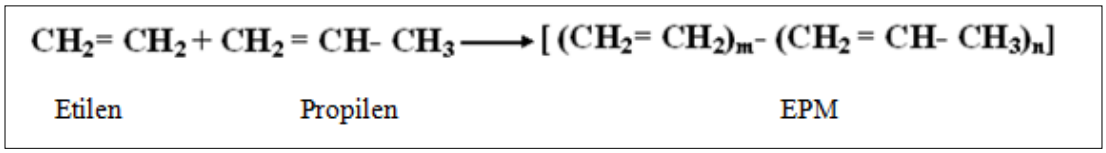
Başlangıçta yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyon sonucu çok geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimer üretimi gerçekleştirilmiş, daha sonraları ise modifiye edici zincirlerin polimerizasyon ortamına eklenmesi ile ve 5˚C civarında düşük sıcaklıklarda, daha iyi mekanik özellikler sergileyebilen SBR tipleri üretilmiştir. Ticari SBR'lerin stiren içeriği %23-40 aralığındadır [1, 20].

Polimer zinciri genellikle %25 stiren, %75 bütadien içerir. Yapı olarak düzensizdir; bu durum da kristallenmeyi engeller. Çoğu zaman doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır. SBR kauçuk ile hamur hazırlama işlemi, doğal kauçuğa göre kolaydır. SBR kauçuklar genel maksat kauçuğu olarak birçok alanda uygulanabilmektedir.. İçerisinde %25 oranında stiren bulunduran SBR, araç lastiklerinin yola temas eden kısımlarında kullanılır. Bunun dışında teknik parçaların üretiminde, hortum, konveyör kayışı, spor malzemeleri, ayakkabı tabanı ve yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır [12, 13].

1.1.2.4 EPM ve EPDM kauçuklar

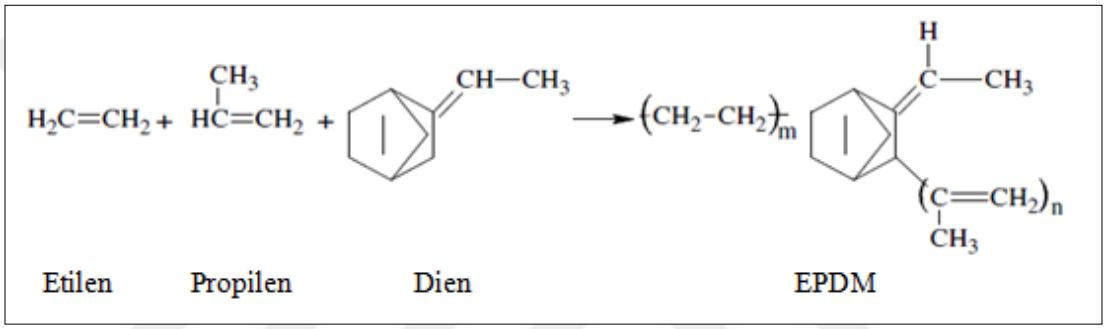
EPM, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile elde edilen, geniş kullanım alanına sahip olan bir polimerdir. Hem etilen, hem de propilen birimleri kristalizasyon yeteneğine sahiptir. Ancak zincir üzerinde doymamış kimyasal bağların olmaması nedeni ile kükürt varlığında vulkanize edilemez. Bu eksiklik, yapıya kükürt ile de çaprazbağlanmaya katılabilecek dien monemerinin eklenmesi ile çözülebilir. Eklenen monomerler pişme karakterini farklı şekilde etkiler [21]. Şekil 1.7'de etilen ve

propilenden EPM sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.7 Etilen ve propilenin kopolimerizasyon reaksiyonu

EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir (Şekil 1.8). Bu durumda diğer kükürt ve kükürt verici sistemlerle de vulkanizasyon imkanı olmaktadır.



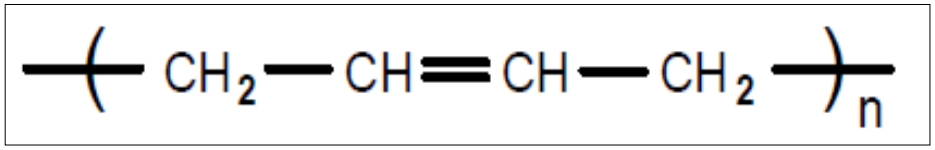
Şekil 1.8. Etilen propilen dien kauçuk (EPDM) kauçuk sentez reaksiyonu [16]

EPDM kauçuk, düşük sıcaklıkta çok iyi esnekliğe, iyi kimyasal direnç ve iyi elektrik izolasyon özelliğine sahiptir. Fosfat, ester, glikol esaslı fren yağları, su buharı, ozon ve hava koşullarına direnci iyidir. Yakıtlar ve petrol esaslı yağlara dayanımı zayıftır. Çok miktarda dolgu ve yağ alabilme yeteneğinden dolayı düşük maliyetli hamurlar verir. Dolgu uyumu mükemmeldir.

Genellikle kapı ve cam fitili üretiminde, sünger fitil üretiminde, radyatör ve ısıtma hortumları üretiminde, beyaz eşyalar için körük ve conta üretiminde, konveyör kayışları üretiminde, tank kaplama ve silindir kaplama üretiminde kullanılmaktadır [16].

1.1.2.5. Bütadien kauçuk (Polibütadien, BR)

Bütadien kauçuk, bütadienin çözelti polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Tekrarlanan birim bütadiendir. Molekül ağırlığı 250.000–300.000 arasındadır. Şekil 1.9'da polibütadienin kimyasal yapısı verilmiştir.

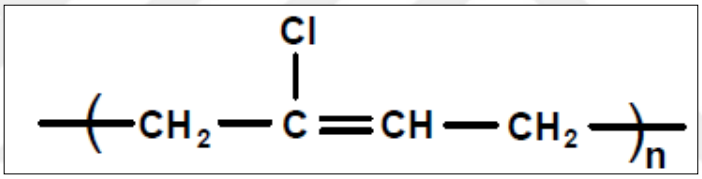


Şekil 1.9. Bütadien kauçuk kimyasal yapısı

Stiren bütadien kauçuktan sonra kullanımı en fazla olan sentetik kauçuk bütadien kauçuktur. Kopma mukavemeti değerleri oldukça düşük olduğu için doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçukla birlikte kullanılır. Bütadien kauçuğun %90'ı araç lastiği üretiminde, konveyör bant ve hortum üretiminde, ayakkabı tabanı, golf topları ve yer döşemesi yapımında kullanılmaktadır.

1.1.2.6. Kloropren kauçuk (CR)

Kloropren kauçuk, 2-kloro-1,3-bütadienin (kloropren) polimerizasyonu ile üretilir. Şekil 1.10'da kloropren kauçuk kimyasal yapısı verilmiştir [16].



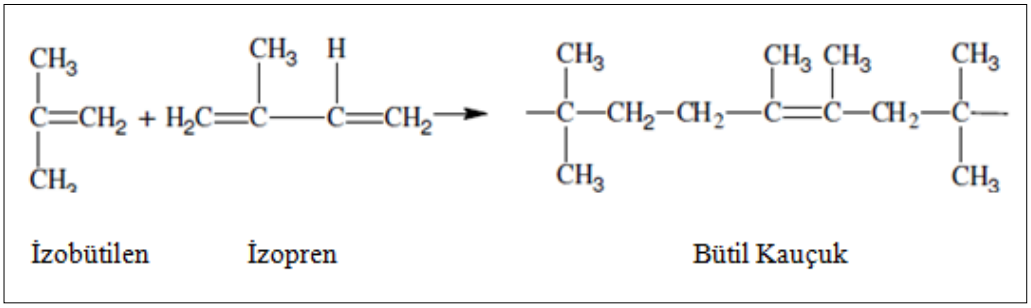
Şekil 1.10. Kloropren kauçuk kimyasal yapısı

Yapıda klor atomunun bulunması, polar özelliklerin artmasına neden olur. Polaritesinden dolayı, birçok yağa dayanıklıdır ve klor sayesinde yanmaya karşı direnç gösterir. Su ve kimyasallara karşı uzun süre dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliği özelliği verir.

Fren hortumları imalatında, motor takozları, conta, silecek lastikleri yapımında, elektrik kablolarının imalatında, kimyasal madde içeren tankların kaplamalarında, deniz malzemelerin üretiminde ve V kayışı imalatında yaygın olarak kullanılır.

1.1.2.7. Bütil kauçuk (IIR)

Bütil kauçuk, izobütilen ve izopren monomerlerinden elde edilen bir kopolimer olup, izobütilen isopren kauçuğu olarak da bilinmektedir. Şekil 1.11'de bütil kauçuğun sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 1.11. Bütil kauçuğun sentez reaksiyonu [16]

İzoprende bulunan çift bağlar, kükürt vulkanizasyonu için gerekli doymamışlığı sağlar. Doymamışlık oranına göre butil kauçuğunun kullanım alanları değişmektedir. Molce yüzde 1,5–2,0 arası doymamışlık içeren bütil türleri en yaygın kullanıma sahip türlerdir ve hızlı vulkanize olabilmektedirler. Yapıdaki çift bağlar aynı zamanda klor, brom gibi halojenlerle reaksiyona girerek bromobütil ve klorobütil gibi farklı bütil kauçuk alternatifleri üretilebilmektedir. Bütil kauçuğun molekül ağırlığı ortalama olarak 300.000-500.000 arasında olup, Mooney viskozitesi ML (1+4) 100 °C 'da 40 ile 70 MU arasında değişmektedir [9, 22, 23].

1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

Kauçuklar genellikle tek başlarına işlenmeye yatkın polimerler değillerdir, içlerine farklı görevleri olan katkı maddeleri karıştırılarak işlenebilecek hale getirilirler. Kauçuk karışımı hammaddeler ve katkı maddelerinden oluşan bir reçete hazırlanır. Bu reçetede başlıca kauçuk, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, proses kolaylaştırıcılar, yaşlanma önleyiciler, aktivatörler, hızlandırıcılar, pişirici ve diğer katkı maddeleri yer alır.

1.2.1. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri (filler), kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelerdir. Güçlendirici (reinforcing) veya ucuzlatıcı (non-reinforcing) dolgu maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Güçlendirici türde olanlar, kauçuk hamurunun fiziksel ve mekanik özelliklerinde kuvvetlendirici etkiler yaparken, ucuzlatıcı türde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmak ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamak üzere kullanılırlar. Kauçuklara katılan dolgu maddeleri spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özelliklerine göre çeşitlendirilir. Aktif

dolgu maddeleri (güçlendirici) arasında yer alan temel türler karbon siyahı ve çöktürülmüş silikalardır. Kalsiyum karbonat ve kil gibi dolgu maddeleri ise inaktif (ucuzlatıcı) dolgu maddeleri grubundadırlar [24].

1.2.2. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan hamur bileşenidir. Proses yağları olarak da bilinirler. Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Dolgu maddelerinin ve kimyasallarının hamur içerisinde kolayca dağılımını sağlayarak, homojen karışımlar oluşturmaya yararlar. Karıştırma sırasında ulaşılan sıcaklığı düşürerek ön vulkanizasyon (scorch) tehlikesini azaltırlar. Yüksek oranda dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında karışımın maliyetini düşürürler. Proses yağları mineral, doğal ve sentetik proses yağları olarak üç kategoriye ayrılır [8].

1.2.2.1 Mineral yağlar

Ham petrolün destilasyonundan elde edilen ürünler rafinasyona tabi tutularak madeni yağ haline gelmektedir. Ucuz olması ve polimerin yapısına kolaylıkla katılması sebebiyle en fazla kullanlılan yağ grubudur. Mineral yağlar parafinik, naftanik ve aromatik olarak üç şekilde bulunur. Her üç yağ grubunda da parafinik, aromatik ve naftanik yapılar mevcuttur [15].

1.2.2.2 Doğal yağlar

Doğal yağlar, bitkisel ve hayvansal olarak iki gruba ayrılır. Birkisel yağlara örnek olarak pamuk, ayçiçek ve fındık yağını, hayvansal yağlara örnek olarak ise don yağı ve hint yağını verebiliriz.

1.2.2.3 Sentetik yağlar

Genelikle polar yapısından dolayı NBR ve CR kaucuk karışımlarında kullanılır. Karışıma düşük sertlik, yüksek uzama, yüksek elastikiyet çok iyi düşük sıcaklık performansı sağlarlar. Dezavantajları pahalı olmalarıdır ve bu nedenle mineral yağlara kıyasla daha az kullanılmaktadırlar [8].

Sentetik yağlar fiyatlarının pahalı olması nedeniyle mineral yağlara göre daha az miktarda kullanılır. Polar yapıda olduklarından, genellikle polar NBR ve CR

karışımlarında kullanılır. Hem karışımın fiziksel özelliklerine, hem de işlenebilme özelliklerine önemli etkiler yaparlar. Kauçuk hamurlarında genellikle 5-30 phr oranında kullanılırlar. Çeşitli fosfat, eter, tiyoeter ve ester gruplarından oluşmuş yağlardır. Dioktil ftalat (DOP), dibutil ftalat (DBP), diisono ftalat (DINP) en çok kullanılan sentetik yağlardır.

1.2.3. Koruyucu maddeler

Elastomerlerin zaman içerisinde özelliklerinin değişime uğramasına yaşlanma denir. Değişikler sertleşme, bozulma, yumuşama, yorulma, gibi bir çok şekilde görülebilir. Bu değişiklerin en önemli nedeni elastomerledeki çift bağın varlığıdır. Çift bağlar oksijen, ozon, ve diğer aktif maddeler ile tepkimeleri sonucunda elastomerlerin özelliklerinde değişikliğe neden olurlar [19].

Malzeme üzerindeki bu yaşlanma reaksiyonlarını azaltmak ve/veya geciktirmek için hamur hazırlama aşamasında aşamasında bileşime koruyucu katkılar eklenir. Bu katkılar antioksidanlar, antiozonatlar ve vakslar olmak üzere üç grupta incelenebilir [25]. Kauçuk esaslı ürünün yaşlanmasına sebep olan dış faktörlerden biri olan oksijen, polimer zincirinde kesilmelere neden olur ve bu durum yumuşama şeklinde kendini göstermektedir. Oksijen, bazı durumlarda yeni çaprazbağ oluşumuna da neden olabilir; bu durumda ise ürün sertleşir. Gerilme altında olan doymamış kauçuk esaslı ürünler ozona karşı duyarlılık göstermekte ve gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşmaktadır.

1.2.3.1. Antioksidanlar ve antiozanatlar (Kimyasal koruyucular)

Antioksidanlar, aminler ve amin türevi koruyucular, fenol türevli koruyucular olarak iki gruba ayırmaktadır. Genellikle fenolik tipte antioksidanlar son üründe renk değişimine neden olmamaktadır; fakat amin türünde olan antioksidanlar renk değişimi etkisine sahiptir. Aynı zamanda antioksidanlar, uçuculuk ve erime noktasına göre de tanımlanmaktadır [23-26, 27]. Ozon, kauçuk esaslı malzemeleri oksijene kıyasla çok daha hızlı bozar ve ozon etkisi malzeme yüzeyinde doğrudan gözlenir [30].

1.2.3.2. Koruyucu vakslar (Fiziksel koruyucular)

Koruyucu vakslar,ozona karşı koruma sağlayan bir katkı türüdür. Vakslar matristen yüzeye sürekli göç ederek kauçuk malzeme yüzeyinde konsantrasyon dengesini sağlayacak şekilde bir film tabakası oluşturmaktadır. Bu amaçla alkanlar, izoalkanlar ve siklo-alifatik hidrokarbonların karışımları olan mikrokristallin vakslar ve parafin hidrokarbonlar ile alkanların karışımı olan parafin vakslar kullanılmaktadır [18, 22, 23, 31, 32].

1.2.4. Proses kolaylaştırıcılar

Kauçuk hamuru enjeksiyon, ekstrüzyon gibi proseslerde işlenirken daha iyi dağılım sağlamak, güç tüketimini azaltmak ve akış özelliklerini iyileştirmek için proses yardımcıları kullanılır.

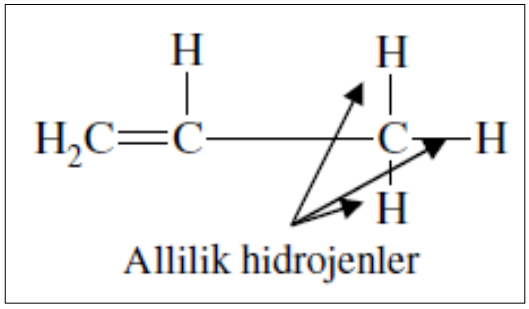
Peptikleştirici ve vizkozite azaltıcılar, petrol yağları, yağlı asit sabunları ve sıvı kauçuklar proses kolaylaştırıcı olarak kauçuk hamuru reçetesine eklenebilir [31].

1.2.5. Pişiriciler

Yaygın vulkanizasyon sistemi bileşenleri, kükürt, peroksitler,geciktiriciler ve hızlandırıcılar, olarak dört grupta toplanmaktadır.

1.2.5.1. Kükürt

Kükürt kauçuk uygulamada kullanılan doymamış kauçuklar için en eski vulkanizasyon ajanıdır.İki veya daha fazla polimer zinciri arasında çaprazbağ oluşturmak için ana zincir üzerindeki doymamışlıklar aracılığı ile reaksiyona girer ve boyutsal olarak daha kararlı, dış koşullardan daha az etkilenen ve yüksek mekanik dayanımlı bir ürün ortaya çıkarır. Etkili ve hızlı çaprazbağlanma sadece hızlandırıcıların ve aktivatörlerin varlığında meydana gelir. Bunlar eksikse, kükürtün kauçuğu çaprazbağlaması çok yavaş meydana gelir. Kükürt ile birlikte kullanılan hızlandırıcıların türü ve miktarı, kükürt oranı, pişirme sıcaklığı ve süresi vulkanizatın tüm özellikleri üzerinde etkilidir [32]. Kükürt molekülünün kauçuk ile etkin bir şekilde çaprazbağ oluşturması için, kauçuk yapısında çift bağa komşu olan karbona bağlı hidrojenler olan, allilik hidrojenlerin (Şekil 1.12) varlığı önemlidir.



Şekil 1.12. Allilik hidrojenlerin konumu

1.2.5.2. Kükürt vericiler

Vulkanizasyon için gerekli kükürt, bazen doğrudan kükürt ile değil, ısıl etki ile bozunduğunda ortama serbest kükürt veren kimyasallar tarafından da karşılanabilir. Yüksek oranda kükürt kullanımını tolere edemeyecek olan reçetelerde kullanımları uygundur.

Monosülfidik yapı oluşumunu sağlarlar. Eş zamanlı vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak sistemde yer alırlar. Tetrametil tiuram disülfid (TMTD), morfolin disülfid (DTDM), kaprolaktam disülfid (CLD), dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT), N-oksietilen tiocarbamil N-oksietilen sülfenamid (OTOS), tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD) gibi örnekleri mevcuttur. DTDM en yüksek çaprazbağ yoğunluğunu verir. OTOS' un oluşturduğu çaprazbağlar en yüksek ısı ve geri dönme kararlılığına sahiptir [1, 32].

1.2.5.3. Peroksitler

Genellikle doymuş kauçukların vulkanizasyonu için organik peroksitler kullanılır. Peroksitle çaprazbağlamada oluşturulan C-C bağlarının enerjisi, kükürt vulkanizasyonunda oluşan C-S ve S-S bağlarının enerjsinden daha yüksektir. Bu sebeple vulkanizatların yüksek sıcaklıklara dayanımı daha iyidir. Ayrıca C-C bağlarının kükürt vulkanizayonunda oluşan bağlara kıyasla kısa olması nedeniyle peroksitle çaprazbağlanan vulkanizatların kalıcı deformasyon özellikleri daha iyi olur. En yaygın peroksitler arasında dikümil peroksit ve di-t-butil peroksit sayılabilir. Dikümil peroksit kullanımı sırasında açığa çıkan asetofenon kokusu rahatsız edicidir [15].

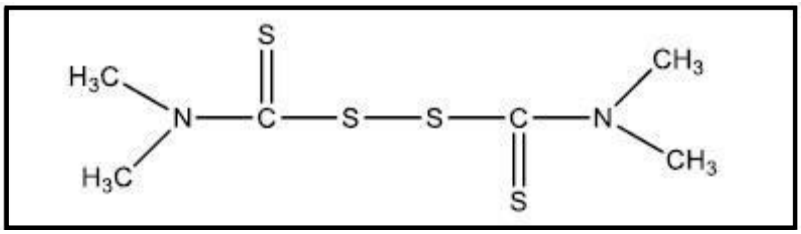
1.2.5.4. Geciktiriciler

İstenilen ön pişme (scorch) güvenliği için sağlamak için kullanılan geciktiriciler genelde asidik katkılardır. Benzoik asit, salisilik asit, ftalik anhidrid gibi maddeler, hızlandırıcıların aktivitesine müdahale eder ve ön pişmeyi geciktirir. Bununla birlikte, vulkanizasyon hızını da düşürürler [33].

1.2.5.5. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, kükürtle vulkanizasyon süresini önemli ölçüde kısaltan katkılardır. Vulkanizatların özelliklerini, özellikle de yaşlanma direncini olumlu yönde etkilerler. Ön vulkanizasyon ve reversiyon olasılığını, kükürdün kauçuk yüzeyine göç etmesi olasılığını azaltırlar [34]. Kauçukların kükürtle vulkanizasyonunda kullanılan hızlandırıcıların tamamı organik yapılıdır. Çoğu molekül yapılarında kükürt ve azot atomları içerir. Kimyasal bileşimine göre guanidinler, tiazoller, sülfenamidler, tiuramlar, ditiyokarbamatlar ve diğer hızlandırıcılar olmak üzere gruplandırılırlar.

Tiuramlar: Doymamış kauçukların yarı etkin (semi-EV) ve etkin (EV) vulkanizasyon sistemlerininde kullanılan çok hızlı hızlandırıcılardır. En iyi bilinenleri tetrametiltiuram disulfit (TMTD) ve tetraetiltiuram disulfittir (TETD). Çoğu zaman sülfenamidler ve tiazoller ile birlikte kullanılırlar. Şekil 1.13'de örnek olarak TMTD'nin kimyasal yapısı verilmiştir [12, 30].



Şekil 1.13. TMTD'nin kimyasal yapısı

Guanidinler: Kısa indüksiyon süresi ve geniş vulkanizasyon platosu veren yavaş hızlandırıcılardır. En sık kullanılan guanidinler difenilguanidin (DPG) ve dio-tolilguanidin'dir (DOTG). Alkali karakterleri vardır. Aynı zamanda kuvvetli asidik karakterli katkı maddeleri ve silika ile hazırlanan hamurlar için de uygundurlar. Guanidinlerle hazırlanan vulkanizatlar nispeten yüksek çaprazbağ yoğunluğu, iyi fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Çoğunlukla polisülfidik çaprazbağlar

vermeleri nedeniyle termo-oksidatif yaşlanmaya karşı göreceli olarak dayanıksızdırlar. Guanidinler özellikle sert kauçuk üretimi sırasında birincil hızlandırıcı olarak kullanılır. Ancak genellikle hızlı (tiazoller), çok hızlı (tiuramlar) hızlandırıcılarla ve ultra hızlandırıcılarla ile birlikte kullanılırlar [12, 30].

Aldehitaminler: Aldehit ve aminlerin veya bunların türevlerinin kondenzasyonu ile üretilirler. Hızlandırıcı etkileri esas olarak aldehit tipine ve bunların hazırlanmasında kullanılan reaksiyon karışımındaki aldehit ve aminin mol oranına bağlıdır. Aldehidaminler genellikle tek başlarına değil, tiyazoller ve sülfenamidler ile birlikte ikincil hızlandırıcı olarak kullanılırlar.

Ksantantlar: Ultra hızlı hızlandırıcılar grubundadırlar. Bunlar çoğunlukla lateks sistemlerinin (örneğin köpük-kauçuk üretimi sırasında) vulkanizasyonunda kullanılır. Bazıları suda çözünür. Çok hızlı vulkanizasyona neden olduklarından, daha düşük vulkanizasyon sıcaklıkları için önerilmektedirler. Kullanım sıcaklıkları tercihen 80 ila 110 °C arasındadır [12, 30].

1.2.6. Diğer Katkılar

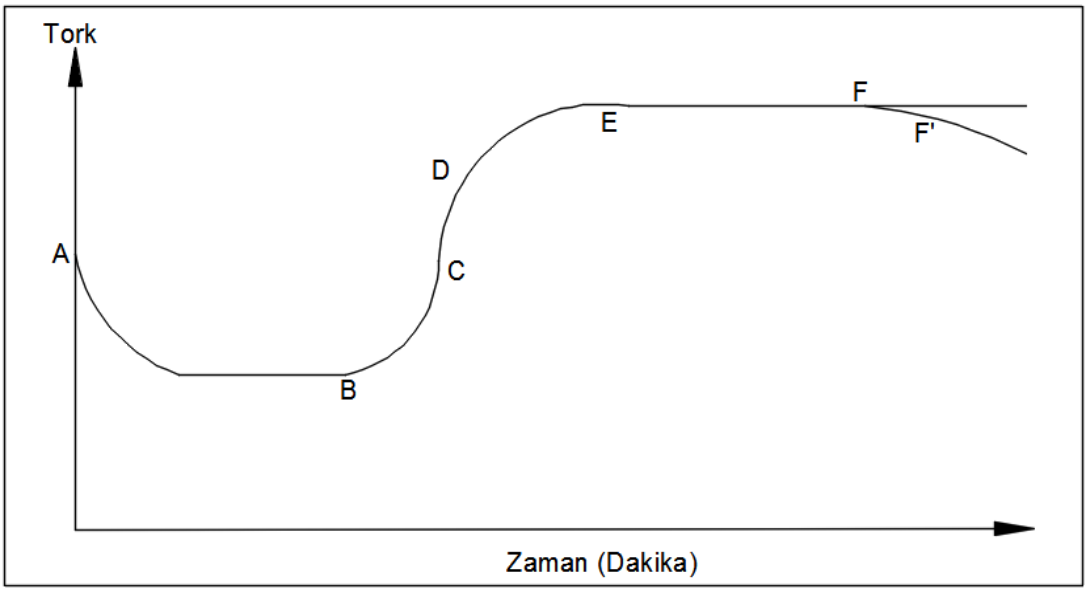
Etkinlikleri, tiplerine göre farklılık göstermekte ve bu katkı maddelerin başında metal oksitler ve yağ asitleri gelmektedir. Aktivatörlerin en önemlisi çinko oksit (ZnO) ve stearik asit bileşimleridir. Çinko oksitin kauçuk hamuruna katılma oranı genellikle 2-10 phr arasında değişmektedir. Özel durumlarda başka aktivatörler de kullanılır. Örneğin, kloropren kauçuğu için magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) kullanılmaktadır.

Vulkanizasyon ortamında serbest halde bulunan çinko atomları hızlandırıcıları aktifleyerek ısı etkisiyle açılan kükürt halkaları ile birleşmesini ve aktif kükürtleyici komplekslerin oluşmasını sağlar. Çinko varlığında bu kompleksler kontrollü kükürt salma özelliği kazanır ve zincirler arasında kükürt çaprazbağlarının kontrollü oluşmasına katkıda bulunur.

1.2.7. Vulkanizasyon

Plastik haldeki kauçuk hamurunun, dışarıdan uygulanan bir enerji ile elastik hale dönüşme işlemine vulkanizasyon denir. Şekil 1.22'de verilen vulkanizasyon eğrisinde

hamurun vulkanizasyon süreçleri gösterilmektedir. A, B, C, D, E, F, F' harfleri ile verilmiş noktaların tanımları aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.14. Vulkanizasyon eğrisi [34]

AB: Akma bölgesi (Hamur plastiktir, yumuşar ve kalıba akar).

BC: Ön pişme bölgesi (Kükürt halkası açılarak polimeri etkilemeye başlamıştır).

CD: Pişme bölgesi (Çaprazbağlanmaların başladığı bölge, kükürt halkası açılıp yeni bağlar kuruyor).

DE: Optimum pişme bölgesi (Vulkanizasyon için en uygun zamanın okunduğu bölge).

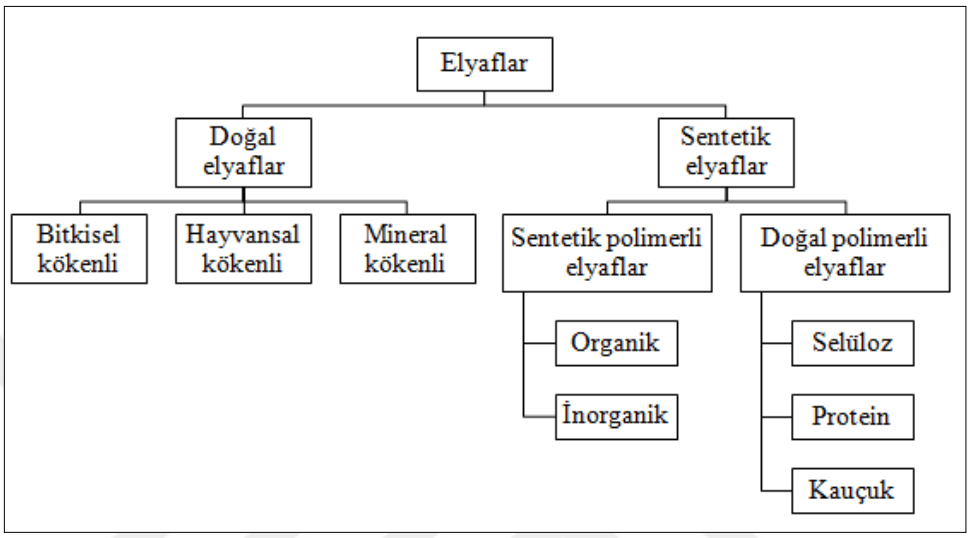
EF: Plato bölgesi (Vulkanizasyon veriminde önemli bir değişiklik olmaz).

EF: Reversiyon bölgesi (Çaprazbağların parçalanması, ana zincirde hasar nedeni ile mekanik özelliklerin bozulması).

Bu eğrinin en önemli parçası CD parçasıdır. CD parçasının eğimi, vulkanizasyon hızını verir. Eğri ne kadar dik ise, vulkanizasyon o kadar hızlı olur. Tercih edilen uzun akma zamanı ve dik CD eğrisidir.

1.3. Kauçuk Hamurunda Kullanılan Kısa Elyaflar

Elyaflar, iplik veya halat üretiminde kullanıldığı gibi, çeşitli malzemelerin takviyesinde de kullanılmaktadır. Elyaflar, doğal elyaflar ve sentetik elyaflar olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 1.14'de elyaflar temel düzeyde sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.15. Elyafların sınıflandırılması [35]

Doğal elyaflar genellikle kaynağına göre bitkisel kökenli, hayvansal kökenli veya mineral kökenli olarak ayrılmakta iken, sentetik elyaflar sentetik polimerli elyaflar ve doğal polimerli elyaflar olarak sınıflandırılmaktadırlar. İlk kullanılan elyaflar, pamuk, yün, ipek, keten, kenevir ipi ve sisal sicimleri gibi doğal elyaflar olmuştur. İlk kullanılan sentetik elyafın cam elyaf olduğu düşünülmektedir. Günümüzde, doğal ve sentetik elyaflar çeşitli malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır [11, 18].

Elyaf takviyeli kompozit malzemeler pek çok mühendislik uygulamasında yapı elemanı olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi kompozit malzemelerin yüksek özgül dayanımlı, yüksek özgül modüllü, iyi sönüm özellikli ve yüksek yorulma dayanımlı olmalarıdır. Kompozitler genel olarak dayanıklı sürekli elyafların nispeten daha yumuşak matris malzeme içine koyulmasıyla elde edilir. Bu şekilde dayanıklı ve hafif yapılar elde edilir. Uygulamalarda maliyeti azaltmak ve karmaşık şekilli yapılar elde edebilmek için kısa elyaflı kompozitler kullanılabilmektedir. Pratik uygulamalarda kısa elyaf kulllanımı gitgide yaygınlaşmaktadır. Yükleme koşullarına bağlı olarak kısa elyaf şekli partiküllerden sürekli elyaflara veya kısa elyaflara değişmektedir.

Son yıllarda enjeksiyon kalıplama, hacim kalıpçılığı ve üç boyutlu örgüleme yöntemlerinin gelişmesiyle çeşitli şekillerdeki kısa elyafların bir araya getirilmesi sağlanmıştır. Kısa elyaf ile desteklenmiş kompozitlerin popülerlik kazanmasıyla bu tür kompozitleri daha iyi anlamak gerekliliği ortaya çıkmıştır. Kısa elyaf içeren kompozitlerin başlıca özellikleri istenilen mukavemet ve rijitlik değerlerine erişim, kısa elyafların istenilen şekilde yönlendirilmesi sonucunda yorulma ömrünün arttırılması, hasar modlarının kontrol edilmesidir.

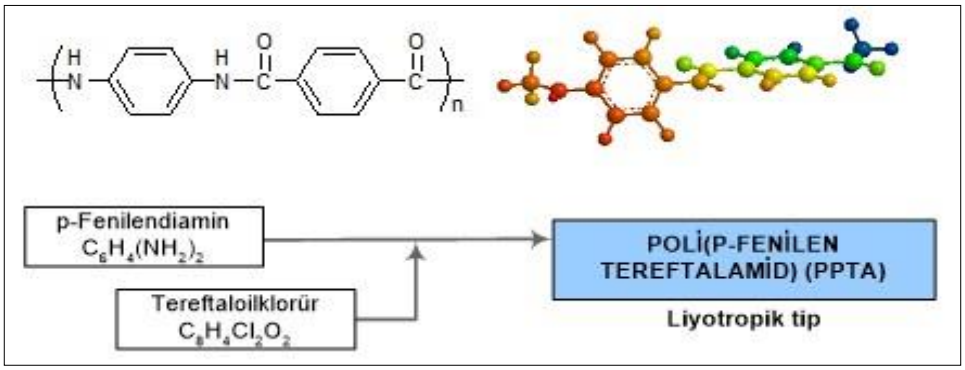
1.3.1. Doğal elyaflar

Doğal elyaflar bitkisel, hayvansal veya mineral kökenli olarak sınıflandırılmaktadır. Bitkisel kökenli doğal elyaflar dört grupta toplanmaktadır: tohum tüyleri (pamuk, kapok), sak elyafı (keten, kenevir ipi, rami ipi), yaprak elyafları (sisal, hindistan cevizi elyafı, abaka) ve odun talaşı (buğday kabuğu, pirinç çeltiği).

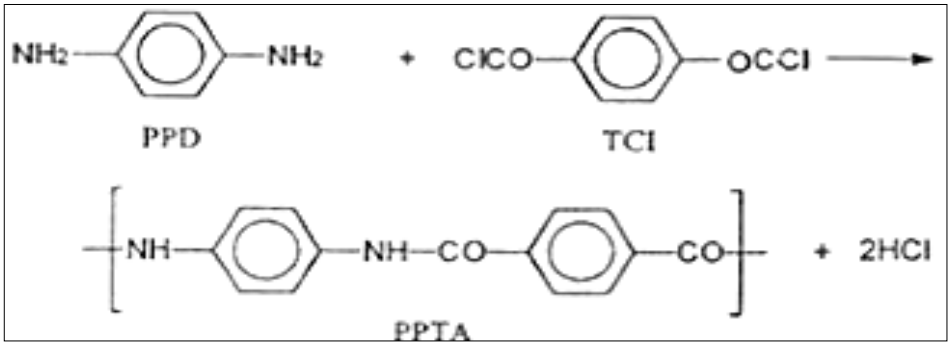
Doğal elyaflar, yüksek modül, dayanım ve düşük yoğunluk özellikleri sayesinde özellikle otomotiv ve mobilya endüstrisinde olmak üzere, çok sayıda kompozit malzemenin dayanımını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır [36]. Örneğin Hindistan cevizi elyafları yapı malzemelerinde, gemi halat takımı ve balık ağlarının üretiminde tercih edilmektedir [11].

1.3.2. Aramid elyaflar

Sentetik elyaf türü olan aramid elyaflar, dialkil amid çözeltisinde düşük sıcaklıkta polikondenzasyon ile p-fenilendiamin ve tereftaloil klorür monomerlerinin bir araya getirilmesi sonucu üretilir. Şekil 1.15 ve Şekil 1.16'da aramid elyaf oluşumu şematik ve mekanizmasal olarak verilmiştir.



Şekil 1.16. Aramid elyaf üretiminin şematik gösterimi



Şekil 1.17. Aramid elyaf reaksiyonu

Aramid elyaflar C, O, N ve H'den oluşan aromatik bir bileşiktir. Aramid elyaflar anizotrop bir sıvı çözeltiden jet kurutuculu ıslak sarmal proses ile elde edilir. Kevlar ve Twaron ticari isimleridir. Polimer ilkin yıkanır ve sülfürik asitte çözülür; polimer yapısından dolayı çözünmüş halde kısmen yönlenmiş haldedir. Polimer çözeltisi küçük boşluklu kalıplardan ekstrüzyon işlemine maruz bırakılır. Elyaflar tekrar yıkanarak kurutulur ve istenen şekillerde sarılır veya örülür.

Aromatik polyamidler sınıfı alifatik polyamidlerden tamamen farklı özellikler gösterdiği için bunlara Amerika Federal Ticaret Komisyonu tarafından 1974'te "Aramid" ismi verilmiştir. Ticari olarak ilk aramid lifi ABD'de DuPont tarafından 1965'de tanıtılmıştır. Bu meta-aramid'in ismi Nomex'tir [37].

Şu anda ticari başarı gösterebilmiş iki çeşit aramid bulunmaktadır. Birinci grup yine meta-aramid grubuna girer ve orta düzeyde bir modül ve mukavemete sahip olmasına rağmen mükemmel bir ısı dayanımı vardır. 600–800°C 'ye kadar bozunma veya erime gözlenmez. Isıya ve elektriğe karşı koruma gereken uygulamalarda mükemmel bir performans sergiler. Dupont'un Nomex'i ve Teijin firmasının Conex'i buna örnektir. Bu aramidler McIntyre'ın ilk sınıfına koyulabilir [38].

İkinci sınıfa giren aramidler ise DuPont'un 1970'lerin başında tanıttığı para-aramid elyaflarından Kevlar'dır. Bu elyaf yüksek modüllü ve mukavemetli elyaflar sınıfında yüksek sıcaklığa da dayanabilen bir elyaf olarak göze çarpıyordu. O günkü piyasa koşullarında "asbest gibi ısıya dayanıklı ve cam kadar sert" bir elyaf üretmek piyasadaki büyük bir boşluğu doldurmak manasına geliyordu [39].

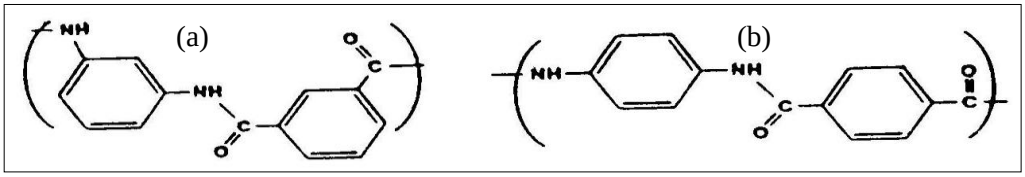
1992 yılında p-aramid liflerinin toplam tüketimi 18.000 ton idi. Bu büyük bir rakam gibi görünmesine rağmen o günkü kapasitenin ancak yarısına eşitti. Dupont'un aramidleri poly(p-phenylene terephalamide) yapıtaşlı olup çeşitli özelliklerde tipleri bulunmaktadır. Bunlar Kevlar 29 , Kevlar 49 , Kevlar 149 ve Kevlar 981'dir. Dupont dışına Akzo Nobel firması Twaron adlı ürünüyle Teijin firması da kopolimer bir aramid olan Technora ile piyasaya dahil oldu. Technora poli(p-fenilen tereftalamid) ile poli(3,4-oksidifenilen tereftalamid) 'in kopolimerleşmesinden oluşuyordu. Bu sektörde sonraları Hoechst de Technora'ya yapı olarak çok benzeyen bir ürün ile piyasaya dahil oldu [38].

1.3.2.1. Meta-aramid

Meta – aramidler genelde ısıl dayanımları ile göze çarpan liflerdir. Bu yüzden ısı ve aleve dayanıklı koruyucu elbiselerin üretiminde ve çeşitli ısıl ve elektriksel izolasyon uygulamalarında sıkça kullanılırlar. Bu liflerin en önemlisi DuPont firmasının ürettiği Nomex'tir. Teijin firması da Conex isimli bir ürün ile bu piyasada yer almaktadır.

1.2.2.2. Para-aramid

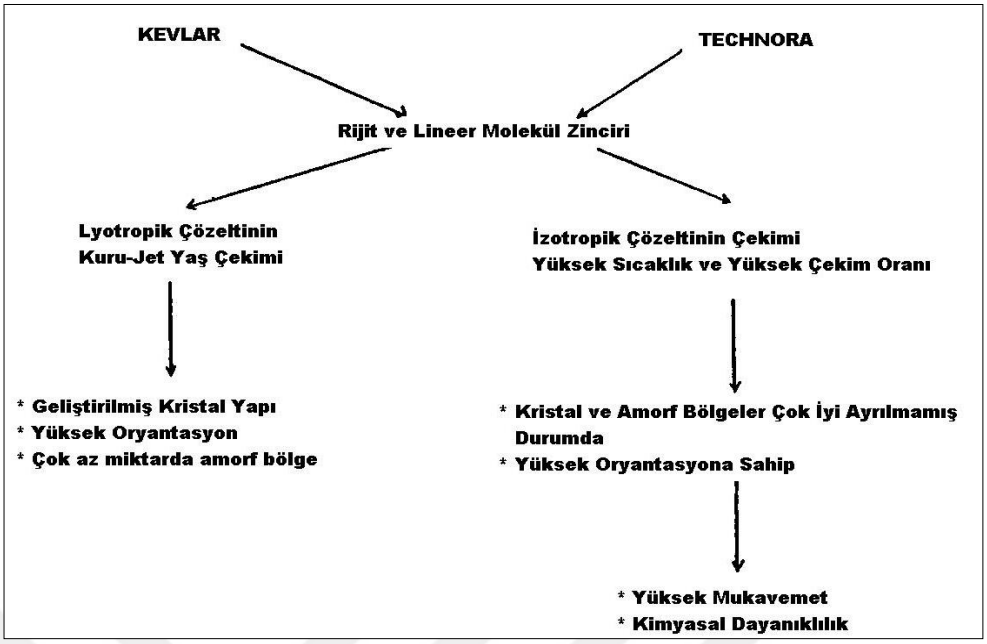
Para – aramidler genellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanım alanı bulmuşlardır. Para – aramidlerin kimyasal yapıları Şekil 1.17 'de görülmektedir.



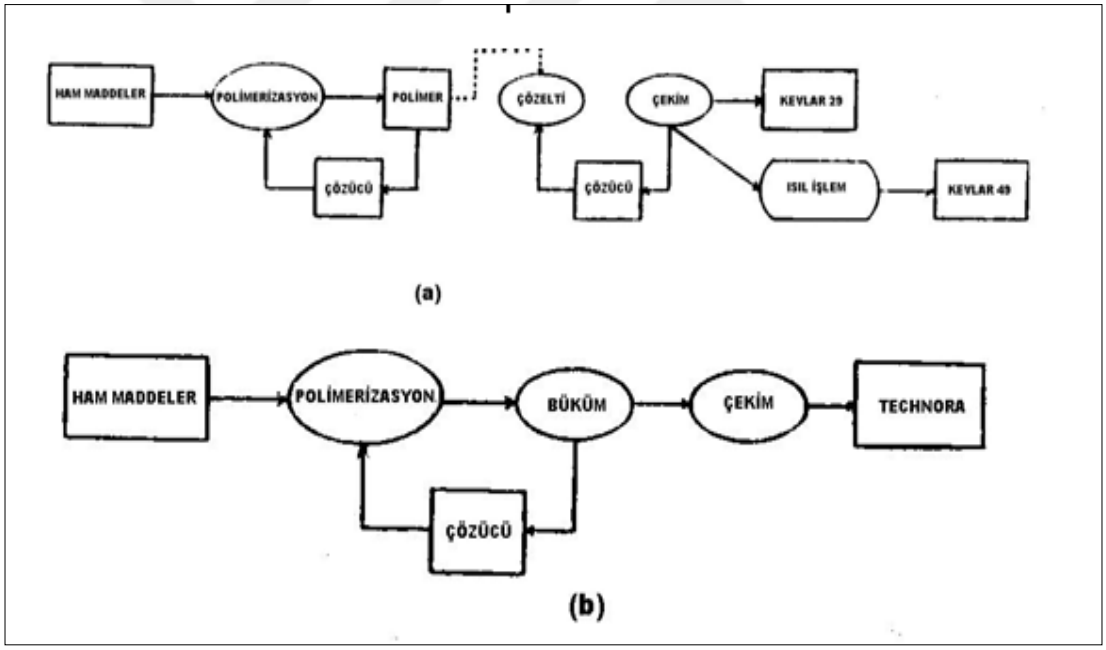
Şekil 1.18. Para ve meta aramidlerin kimyasal yapıları (a)Meta-aramid: poli (m-fenilenizoftalamid) (b)Para-aramid: poli (p-fenilenteraftalamid)

1.3.3. Elyaf oluşumu ve üretimi

Şekil 1.18'de p-aramid polimerlerinin genel üretim şeması görülmektedir. Şekil 1.19'de ise Kevlar ve Technora'nın üretim şemaları görülmektedir.



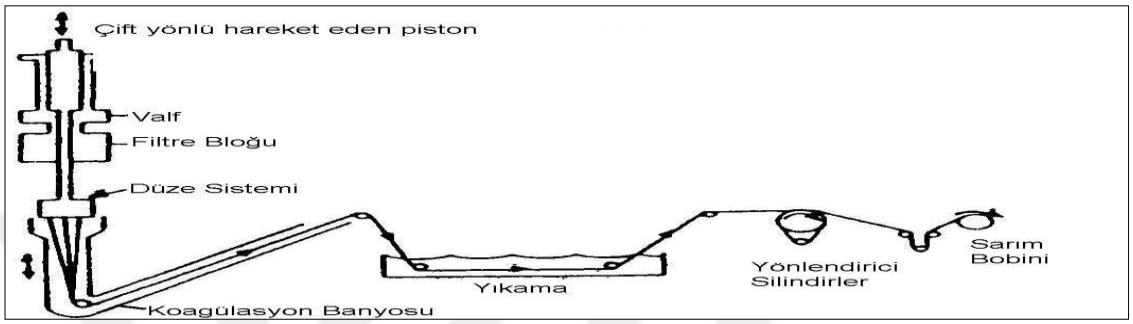
Şekil 1.19. Para-aramid'lerden elyaf oluşumu [35]



Şekil 1.20. (a) Kevlar ve (b) Technora'nın üretim prosesleri [11]

Kevlar para-fenilen diamin ve tereftaloil klorit'ten üretilmektedir. Bu maddeler önce bir çözücü ile eritiler, daha sonra üzerlerine kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 ilave edilir. Bu karışımın konsantrasyonu çok önemlidir. Genel olarak konsantrasyon artışı ile, oluşan elyafın mukavemeti doğru orantılı olarak artar. Fakat mukavemet konusunda çekim prosesi ve viskozite de dikkate alınması gereken hususlardır. Bu eriyikten 70 – 90°C sıcaklıkta filamentler çekilir. Buradan sonra kısa bir havalandırmayı izleyen

koagülasyon banyosuna tabi tutulurlar. Bu banyo su veya seyreltik sülfürik asitten oluşabilir. Banyo sıcaklığının 25°C olması uygundur. Çok yüksek mukavemetli elyaf üretilmek istenirse bu sıcaklık 5°C kadar arttırılabilir. Bu banyodan sonra elyaflar yıkanır, kurutulur ve bobine sarılır. Şekil 1.20'de kuru-jet yaş çekim sistemi ile p-aramidlerin üretimini göstermektedir. Müteakip ısıl işlem Kevlar'a değişik şekillerde uygulanabilir.



Şekil 1.21. P-aramid üretimi için kuru-jet yaş çekim işleminin şematik gösterimi [50]

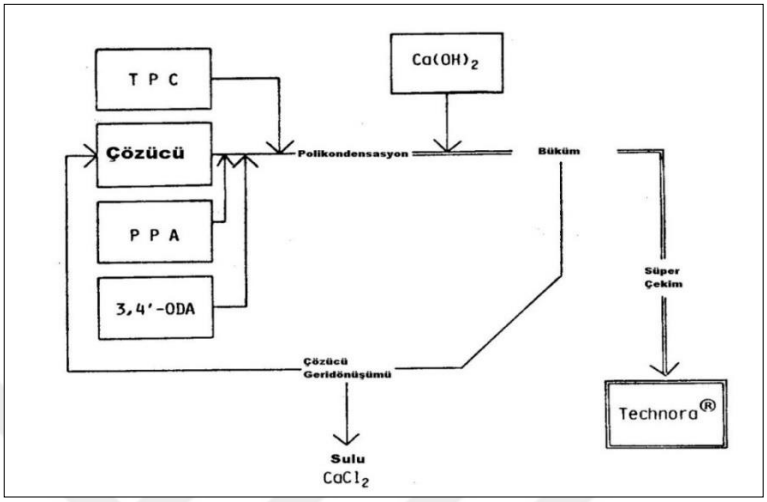
Genelde ısıl işlem, gergin haldeki materyalin sıcak azot atmosferi içinden 150–550 °C 'lerde geçmesi ile uygulanır. Isıl işlem şartları mukavemet özelliklerine direkt olarak etkimektedir [40]. Bu etki Tablo 1.2'deki değerler ile görülmektedir.

Tablo 1.2. P-aramid üretiminde ısıl işlemlerin mukavemete etkisi (Bütün örnekler yıkamadan sonra 150°C 'de hava ile kurutulmuştur.)

Sıcaklık °C	**Süre (s)**	**Gerilim (g/dtex)**	**Mukavemet (GPa)**	**Modül (GPa)**	**Uzama (%)**
Çekim ile aynı sıcaklıkta	-	-	3,46	87,1	4,3
250	3	5,4	3,61	107,1	3,5
400	3	3,6	2,81	114,1	2,7
550	6	1,8	2,85	133,8	2,1

Technora, para-fenilen diamin ve 3,4 ODA (diaminodifenilleter) 'in tereftaloil klorit ile çözelti içinde tepkimesi ve polikondensasyonu ile oluşur. Technora'nın üretim prosesi Şekil 1.21'te verilmiştir. Bu karışım $Ca(OH)_2$ veya CaO ile çekime uygun sabit bir eriyik elde etmek için nötralize edilir. Çekim işlemi N-metil pirolidon veya kalsiyum klorit içeren sulu bir koagülasyon banyosu içerisinde ve yüksek sıcaklıkta yapılır. Bu sıcaklık 500°C civarındadır ve çekim oranı yaklaşık 10'dur. Ozawa ve Matsuda bu şartlarda yapılan bir üretimde kristal en yüksek gerilim altındaki kristal

bölgelerde bölgesel olarak molekül zincirlerinin yapıştığını belirtmişlerdir [41]. Bu, yapıdaki bozuklukların oluşmasını önler ve mukavemet ve modülde ciddi bir artış sağlar.



Şekil 1.22. Technora'nın üretim prosesi

1.3.4. Elyafların özellikleri ve performansı

P-aramid elyafların özelliklerini etkileyen en önemli faktör son kullanım amaçlarıdır. Zira son kullanım amacına göre elyaf özellikleri belirlenir ve buna uygun elyaf seçilir. Bu konuda elyaf yapısı ile mekanik özellikler arası ilişkiyi anlamak önemlidir. Mukavemet, uzama, sertlik gibi özellikler üzerinde ufak değişiklikler yapılarak elyaf son kullanıma daha uygun bir hale getirilebilir. Örneğin PPTA'nın teorik modülü 1500 dN/tex iken bugün ticari olarak üretilen lifler 440–900 dN/tex değerleri arasında değişmektedir. Bu, üretim sırasındaki çekim gerilimi ve sıcaklığın değişik olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca teorik olarak p-aramid elyafların mukavemetleri 120 dN/tex civarındadır. Fakat ticari olarak üretilen p-aramid elyafların ortalama mukavemeti 21 dN/tex'dir. 25 dN/tex mukavemetli tipler uzay endüstrisinde kullanılmaktadır.

1.3.5. Elyafların kullanım alanları

P-aramid elyaflar genelde yüksek mukavemet ve modüllerine uygun olarak dinamik enerji sönümlemede kullanılırlar. En iyi bilinen uygulama balistik malzeme üretimidir. P-aramid elyafların genel kullanım alanları Tablo 1.3'te listelenmiştir.

Tablo 1.3. Aramid elyafların genel kullanım alanları

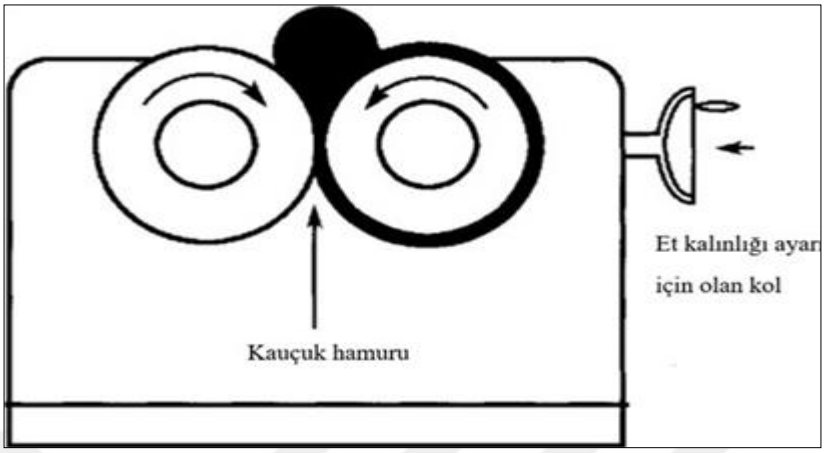
Koruyucu malzeme olarak	Balistik koruma
	Kesilmeye karşı koruma (güvenlik eldivenleri ve yüksek riskli iş ve sporlardaki ayakkabı ve kıyafetler)
	Yüksek sıcaklığa karşı koruma (serpintiden korunma gibi)
Endüstriyel malzeme olarak	Filtre kumaşları (ısıya dayanıklı ve sit geçirmez olarak)
	Dokuma kayışları, dar kumaşlar
	İnşaat mühendisliği malzemeleri (elektrik şebekesi destekleme, bağlayıcı torbalar, deniz yatağının çökmesini önleyici kumaşlar vs.)
	Halat, kord, kablo ve kordon
	Yüksek performans dokusuz yüzeyler (ısı geçirmez keçeler)
Elyaf destekli plastik kompozitler	Termoset plastik kompozitler (uçak parçaları, spor eşyaları, basınç kapları, elektrik devre kartları)
	Termoplastik kompozitler (iş makinası ve elektronik ekipman parçaları)
Asbest ikamesi olan malzemeler	Motor contaları
	Sürtünme elemanları (fren ve debriyaj balataları)
	Paketleme (bez paket)
Çimento güçlendirici malzeme olarak	İnşaat mühendisliği malzemeleri (endüstriyel malzemeler dışında kalanlar, boru veya önceden gerilime uğratılmış kiriş)
	Bina malzemeleri (taban ve tavan yapıları)

1.4. Kauçuk Hamuru Hazırlama

1.4.1. Mil

Açık mil, ayarlanabilir ara mesafesi olan iki paralel milden oluşur. Aralarına atılan kauçuk ve diğer hamur bileşenlerinin karışmasını sağlar. Friksiyon oranı (millerin dönme hızları oranı) 1:1,1'den 1:1,22'ye kadar değişebilir. Sık rastlanan friksiyon oranı genel işlemler için 1:1,05'dir. Mil uzunlukları laboratuvar milleri için 305 mm'den, üretim için 2134 mm'ye kadar değişir. Sık rastlanan ölçüler 1524 ve 2134

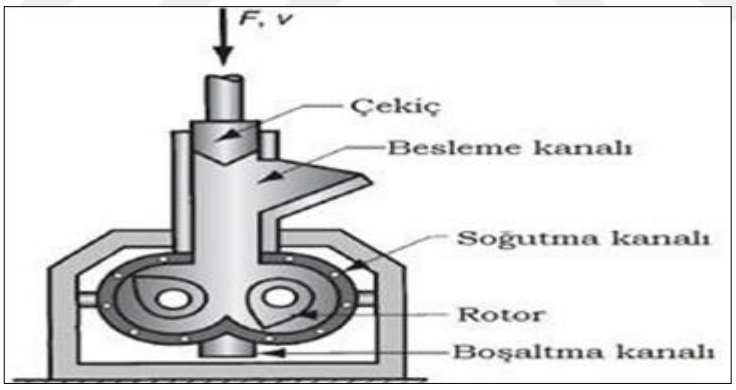
mm'dir [42].Dahili karıştırıcılara (Banbury) göre en önemli dezavantajları karıştırma sürelerinin uzun olması, ısıtma-soğutmanın kontrolünün zor olmasıdır [20].



Şekil 1.23. Açık mil

1.4.2.Dahili karıştırıcı

Dahili karıştırıcı (Banbury) Şekil 1.24'de gösterildiği gibi üç ana bölümden oluşur; besleme ünitesi, karışım ünitesi ve motor/şanzıman ünitesidir.



Şekil 1.24. Dahili karıştırıcı (Banbury) şematik gösterimi

Kauçuk ve kimyasallar besleme hunisinden gönderilerek rotorların olduğu karıştırma alanına giderler. Bu sırada, karıştırıcının üst kısmında bulunan çekiç (Ram) tarafından uygulanan basınç ile hamur bileşenlerinin karıştırma alanında kalması ve birbiri içine daha hızlı nüfuz etmeleri sağlanır. Karışım tamamlandığında alt kapak açılarak malzeme alınır [23].

Banbury karıştırıcının rotorları iç içe dönen bir tasarımda yapıldıysa karışım iki rotor arasında gerçekleşir (intermeshing rotor). Diğer bir tür ise karışımın rotor ve yan duvar

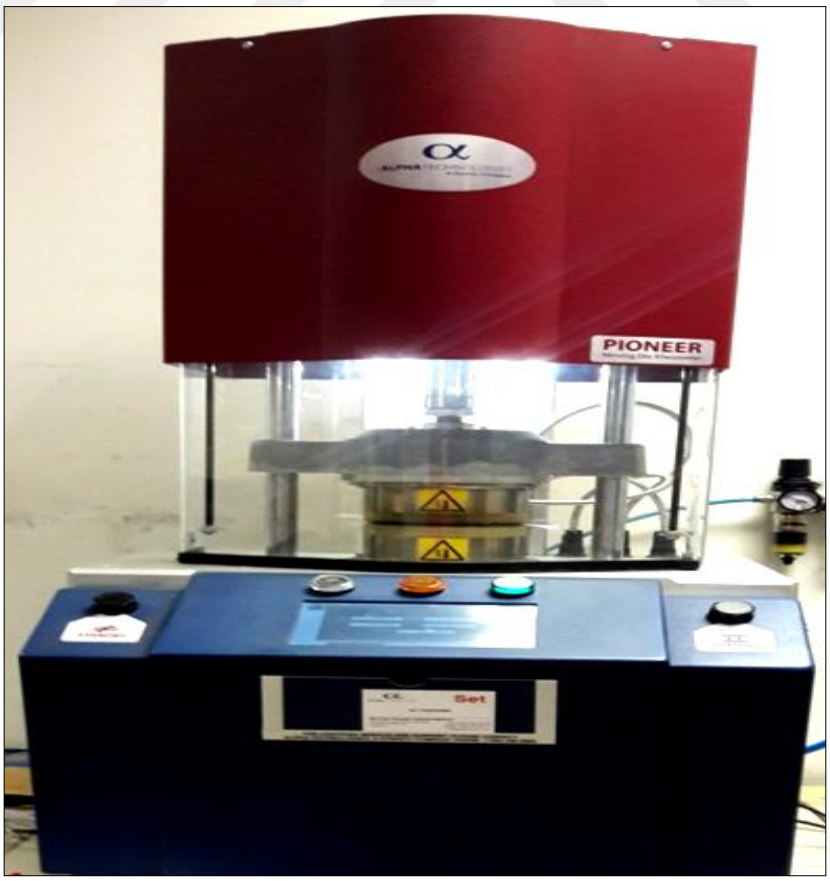
arasında gerçekleştiği tanjantsal rotorlu (tangential rotor) Banbury'lerdir. Karıştırılacak kauçuk türüne ve hamurdan beklenen özelliklere uygun rotor seçmek karıştırma verimini arttırır.

1.5. Kauçuk Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Prensipleri

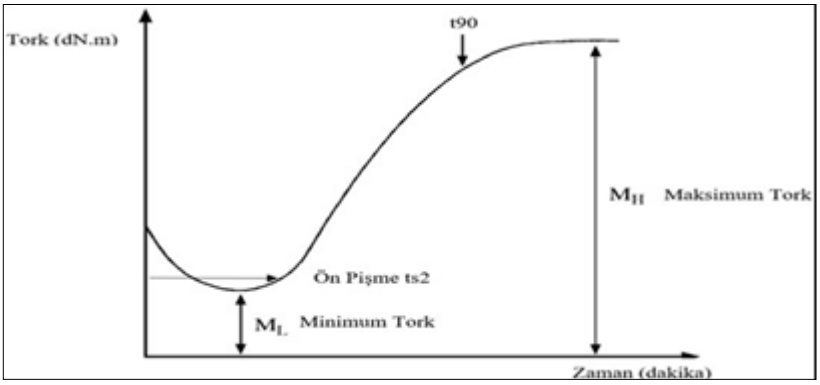
1.5.1. Reometre

Reometre, kauçuk karışımına yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulayarak, vulkanizasyon sürecindeki karakteristik özellikleri ölçer ve vulkanizasyon eğrisini kaydeder.

İki çeşit reometre vardır; torsiyon reometreleri (Oscillating disc rheometer, ODR) ve rotorsuz (hareketli kalıp) reometreler (Moving die rheometer, MDR). Deneysel çalışmada kullanılan MDR tipi reometre cihazının görseli Şekil 1.25'de verilmiştir. Şekil 1.26'da ise tipk bir reometre eğrisi üzerinde önemli reolojik özellikler görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 1.25. Reometre cihazı



Şekil 1.26. Reometre eğrisi

Reometre eğrisi vulkanizasyonu karşılaştırmak için kullanılan bir dizi özellik sergilemektedir (Şekil 1.19). ts2: En düşük tork biriminde (ML) 2 Mooney birime erişme süresidir. Bu ön pişme (scorch) güvenliğini ifade etmenin başka bir yoludur. t90 (Denklem 1.1), %90 vulkanizasyonu elde etmek için gereken süre olarak tanımlanır.

$$T90=0,9x(MH-ML) \quad (1.1)$$

Matematiksel olarak, tork değerine karşılık gelen süre eğriden okunan ML ve MH değerleri arasındaki fark (cure extent), vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların miktarı ile ilişkilidir. Pişme hız indisi (cure rate index, CRI), Denklem 1.2 ile hesaplanır ve vulkanizasyon hızı hakkında bilgi verir.

$$CRI=\frac{100}{(t90-ts2)} \quad (1.2)$$

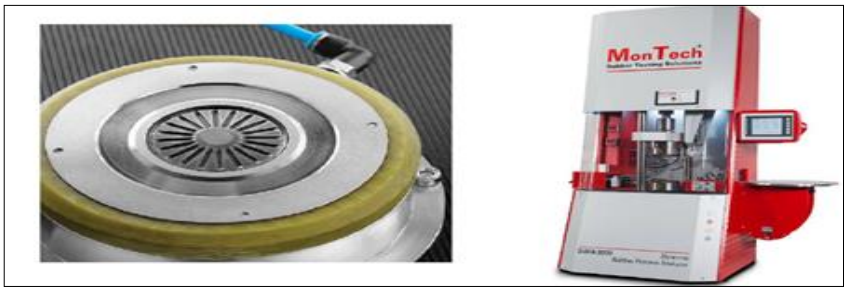
1.5.2. Isıtmalı pres

Hazırlanan hamurların seçilen kalıplar içerisinde, istenen sıcaklık ve basınç altında vulkanize edilmesi amacıyla kullanılır. Basınç, genellikle hidrolik olarak sağlanır. Isıtma ise alt ve üst plaka aracılığı ile ve elektriksel dirençler kullanılarak sağlanır.

1.5.3. Kauçuk proses analizörü (RPA)

RPA, tasarım olarak hareketli kalıp reometresine benzer; ancak çalışma aralığı klasik bir reometreye kıyasla çok daha geniştir. Şekil 1.27'de RPA cihazı ve kalıp resimleri verilmiştir [43]. Robotik motorundan dolayı çeşitli frekans ve gerinimlerde sinusodial

salınım üretebilir. Farklı dinamik koşullarda, sabit ya da değişken sıcaklıkta hem hamur, hem de vulkanizatın kayıp modül (G''), depo modülü (G'), kompleks viskozite (η*), sönümleme fattörü (tanδ) ve dinamik viskozite (η') gibi önemli reolojik özelliklerini ölçer [24].



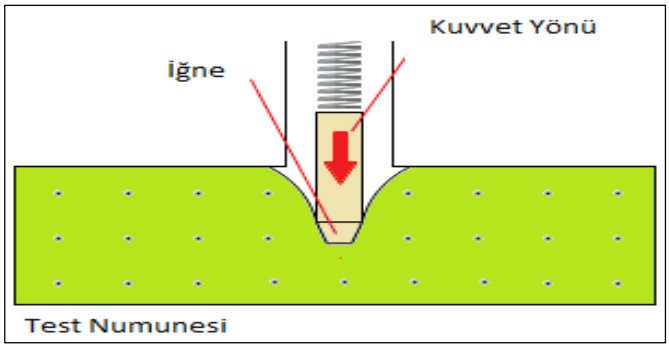
Şekil 1.27. Örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp geometrisi

1.5.4. Yoğunluk terazisi

Yoğunluk, en basit anlatımla belirli bir sıcaklıkta kütlenin hacme oranıdır. Vulkanizatın yoğunluğu Arşimed prensibine göre hesaplanır [44]. ISO 2781'e göre deney parçası en az 2,5 g kütleli, düzgün yüzeyli, çatlak ve toz içermeyen bir kauçuk parçasından oluşmalıdır. En az üç deney yapılmalı ve bütün deneylerde vulkanizasyon ve deney arasındaki süre en az 16 saat olmalıdır [45].

1.5.5. Sertlik ölçer

Sertlik, daha sert bir malzemeye göre mukayese edilen bir malzeme özelliğidir. "Bir malzemenin, kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine vb. karşı gösterdiği direnç" şeklinde tanımlanması mümkündür [46]. Şekil 1.28'de sertlik ölçümünün nasıl gerçekleştirği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.28. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi

1.5.6. Çekme testi

Şekil 1.29'da tipik bir üniversal test cihazının görüntüsü verilmiştir. Malzemelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenler sonucunda gösterdikleri tepkileri incelemek ve bu şekilde malzemenin mekanik özelliklerini anlamak için bazı mekanik testler uygulanır. Çekme testinde malzemelerin statik deformasyon altındaki dayanımlarını belirlemek amacıyla kullanılan en temel cihaz üniversal test cihazıdır.



Şekil 1.29. Üniversal çekme cihazı

Çekme testinde standartlara göre hazırlanmış örnek, çekme aletinin iki çenesi arasına yerleştirilir. Örnek, sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Uzamaya karşı gerilme verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülebilir.

Çekme testi sonucunda malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama miktarı ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir.

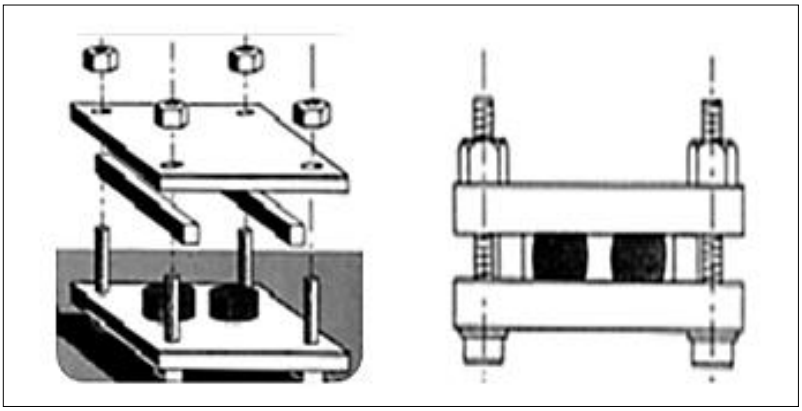
1.5.7. Yaşlandırma sistemi

Isıl yaşlandırma testi elastomerlerin hızlandırılmış yaşlanmaya karşı dirençlerini ölçmek için tasarlanmıştır. Farklı fiziksel özellikler laboratuvar ortamında yaşlandırma öncesi ve sonrasında test edilir ve aralarındaki fark hesaplanarak değerlendirilir [47].

1.5.8. Kalıcı deformasyon test sistemi

Bu test metodunda standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış vulkanizatlar iki plaka arasına konulur ve baskı uygulanır. Sonuçlar, numunenin şekli, ön şartlandırma ve deformasyon hızına bağlı olarak değişir [46].

ISO 815-1 standardı bu testi tanımlamaktadır. Bu standartta vulkanizatların ortam şartlarında ya da yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyon karakteristiklerinin belirlenmesi açıklanmıştır. Kalınlığı bilinen test parçası laboratuvar sıcaklığında ya da belirlenen yüksek sıcaklıklarda sıkıştırılır. Test sonucunda serbest bırakılan parçanın toparlanma süreci (30 dk) sonunda kalınlığı tekrar ölçülür ve aradaki fark kalıcı deformasyonu ifade eder [48]. Şekil 1.30'de kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi verilmiştir.

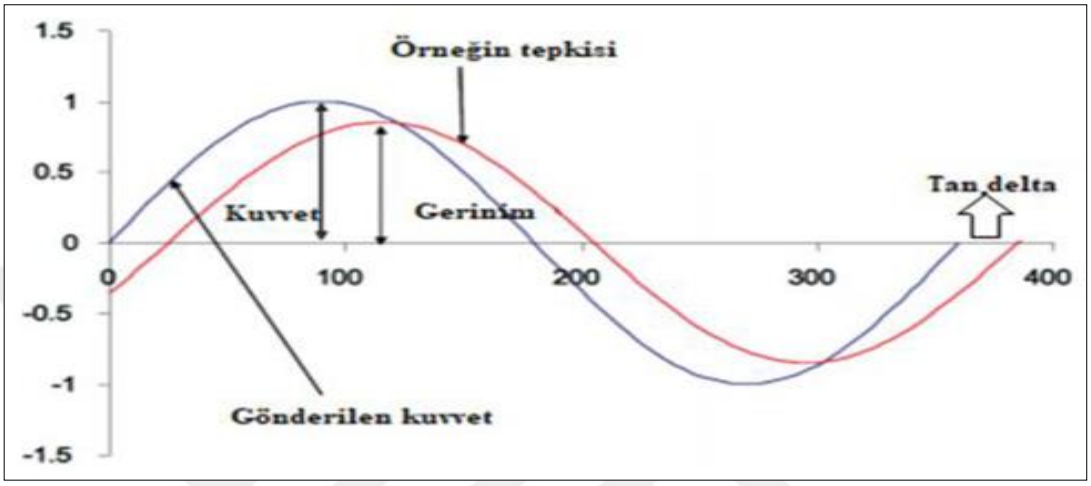


Şekil 1.30. Kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi

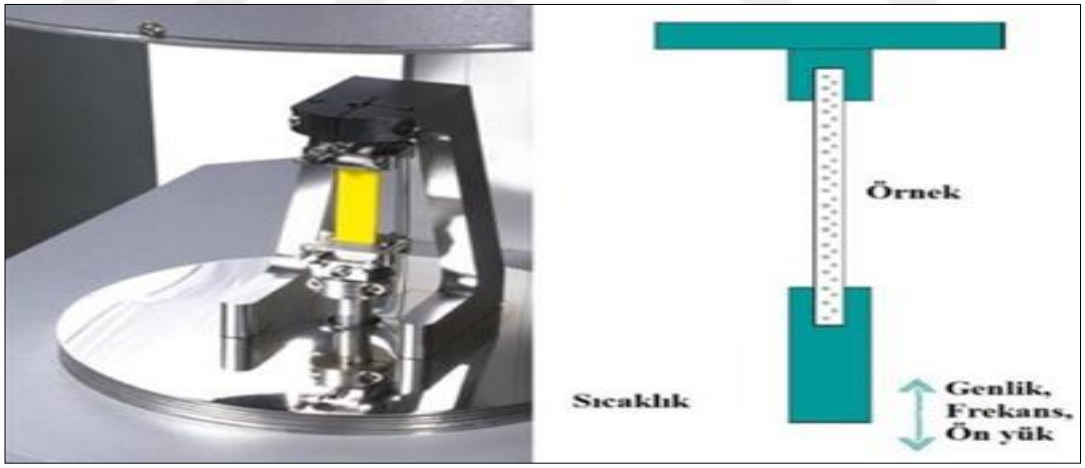
1.5.9. Dinamik mekanik analizör (DMA)

Dinamik mekanik analiz, malzeme üzerine değişken bir yük uyguladıktan sonra malzemenin bu deformasyona tepkisini ölçme temeline dayanmaktadır. Bir başka deyişle malzeme üzerine bir enerji uygulanmakta ve malzemenin uygulanan enerjinin ne kadarlık bir bölümünü geri ilettiği ölçülmektedir. Aradaki fark ise kayıp olan

enerjiyi temsil etmektedir. Dinamik mekanik analizin bir diğer avantajı ise uygulanan kuvvet sıklığı uygulan kuvvet ve sıcaklık istenilen aralıklarda test edilebilmektedir [49]. Tipik bir DMA testinde uygulanan kuvvet ve örneğin tepkisi şematik olarak Şekil 1.31'de ifade edilmiştir. Şekil 1.32'de ise DMA cihazının ölçüm odasının görüntüsü paylaşılmıştır.



Şekil 1.31. DMA testine, test örneğinin uygulanan kuvvete karşı tepkisinin şematik gösterimi

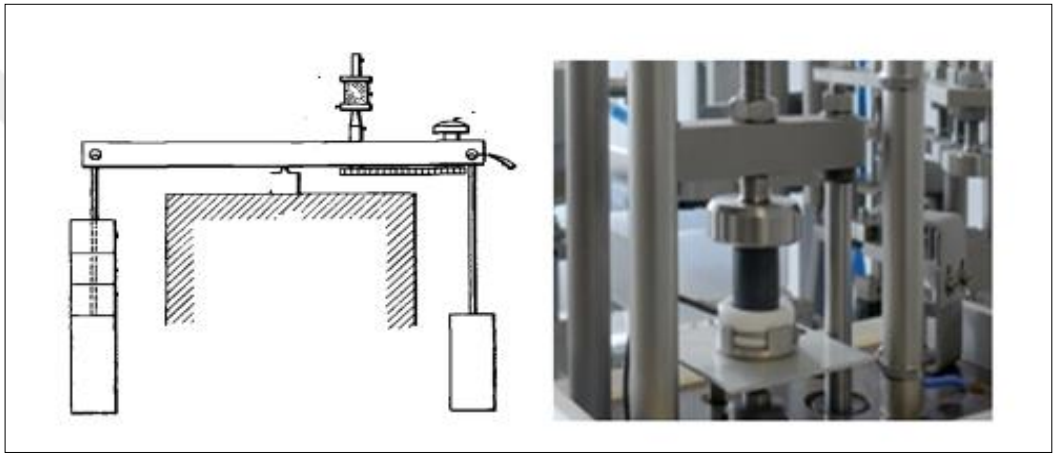


Şekil 1.32. DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı

DMA ile malzemenin dinamik koşullardaki modülü ölçmek mümkündür. Ancak bu modül, klasik çekme testi sonucu elde edilen Young modülünden (E*) farklı hesaplanır [49].

1.5.10. Goodrich fleksometresi

Bir vulkanizat ne kadar çok pişirilirse pişirilsin halen viskoz içerik bulundurmaktadır. Bu viskoz içerik sebebi ile vulkanizata deformasyon uygulandığında, enerjinin bir kısmı ısı enerjisi olarak kaybolur, bu ısı malzemenin ısınmasına yol açar. Bu test cihazı ile standart boyutlarda bir numuneye çevrimsel bir deformasyon uygulanır. Deformasyonun uygulandığı frekans ve ortamın sıcaklığı sabittir. Numunenin temas yüzeylerinde ısıl çift bulunur ve deformasyon süresince değişen sıcaklığı ölçer. Şekil 1.33'da numuneye uygulanan deformasyonun görseli verilmiştir [50,51].



Şekil 1.33. Goodrich flexometresinde numuneye uygulanan deformasyonun şematik gösterimi

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, NBR esaslı malzemelerin tanecik yapılı dolgular ve aramid elyaf kullanılarak mekanik, dinamik, termal ve yüzey özelliklerinin incelendiği çalışmaların olduğu tesbit edilmiştir.

Ruksakulpiwat ve Sridee, 2008 yılında yaptıkları çalışmada doğal kauçuk ve EPDM kauçuk kullanılarak doğal fiber/polipropilen (PP) kompozitin darbe özelliklerinin iyileştirilmesini incelemişlerdir [52]. Bu araştırmada doğal elyaf olarak vetiver otu kullanılmıştır. Doğal elyaflar, polimer kompozitlerde giderek artan alternatif elyaflar olarak kullanılan doğal malzemelerdendir. Polimer kompozitlerin çevre sorunlarının yanı sıra doğal malzemelerden sağladığı avantajlar düşük maliyet, işleme sırasında daha az takım aşınması ve düşük yoğunluktur. Polimer kompozitte kullanılan doğal elyaflar arasında, vetiver otu ilginç adaylardan biridir. Vetiver otu, farklı çevre koşullarına iyi adapte olan ve çok çeşitli alanlarda yetişen tropik bir bitkidir. Bu araştırmada NR ve EPDM'nin dinamik vulkanizasyonu gerçekleştirilmiştir. NR veya EPDM içeren ve içermeyen PP kompozitlerin reolojik, morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Lif yüzeyini modifiye etmek için kimyasal işlem yapılmıştır. Kompozitler, enjeksiyon kalıplama yöntemiyle hazırlanmıştır. NR veya EPDM'in PP kompozitlere ağırlıkça %20 civarında eklenmesi kompozitlerin darbe dayanımı ve kopma uzamasında belirgin bir artış artışa neden olmuştur. EPDM içeren PP kompozitler, NR içerenlere kıyasla daha yüksek viskozite, daha yüksek çekme ve dayanımı sergilemiştir.

Neilsen, 2018 yılında yaptığı çalışmada, kauçuk hamurlarını takviye etmek için kısa elyaf kullanımını incelemiştir [53]. Çalışmada kısa elyaf çeşidi olarak ticari ismi Rhenogran WP olan selüloz elyaf ve yine ticari ismi Rhenogran P91-P95 olan aramid elyaf kullanılmıştır. Kullanılan kısa elyafların diğer takviye edici malzemelere kıyasla, yüksek gerilme uygulandığında parça bütünlüğünü korunması ve genel olarak hamurda iyi dispese olduğuna dikkat çekilmiştir. Buna karşın zayıf dispersiyon sergileyen veya aglomere olan referans dolgu tanecikleri kauçuk örneklere aynı

gerilme kuvveti uygulandığında, kauçuk ve dolgu arayüzeyinde kopma gözlenmiştir. İyi dağılmış kısa elyafların malzemenin deforme olmasına karşı direnç oluşturduğu ispatlanmıştır. Çalışılan her iki elyaf türü de kauçuk malzemenin gerilme modülünü ve kopma dayanımını arttırmıştır. Ayrıca aramid elyaf, sürekli elyaflara kıyasla son derece yüksek en-boy oranı ile bile en yüksek takviye derecesi vermiştir.

Pittayavinai ve ark. 2017 yılında yaptıkları çalışmada, kısa aramid elyaf ile takviye edilmiş doğal kauçuk ve akrilonitril kauçuğun özelliklerini karşılaştırmışlardır [54]. Çalışmada üç farklı yönden değerlendirme yapılmıştır: Aramid elyafın takviye düzeyinin NR ve NBR için karşılaştırılması, kauçuğun polaritesinin elyafın takviye düzeyi üzerindeki etkisinin incelenmesi ve takviye edici olarak daha az çalışılan elyaf tipleri üzerinde durulması. Hamurlar, tek başına aramid elyaf ve karbon karası birlikte kullanılarak hazırlanmıştır. Pişirme sistemi olarak geleneksel kükürt vulkanizasyonu uygulanmıştır. Aramid elyafın, hem polar, hem de apolar kauçuklar için iyi bir takviye sağladığı, nitril kauçukta ise bu takviyenin daha yüksek düzeylerde olduğu görülmüştür. Aramid elyafın, yüksek deformasyon düzeylerinde bile, kauçuk ile oluşturulan arayüzeyin oldukça güçlü olması sayesinde, karbon karasına kıyasla daha iyi bir takviye sağladığı, kauçuk esaslı ve yüksek performanslı mühendislik malzemelerinin üretiminde aramid elyaf takviyesinin iyi bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır.

Helaly ve ark. 2004 yılında yapmış oldukları araştırmada; kısa aramid elyaf içeren NBR'nin mekanik ve ultrasonik özelliklerini değerlendirmiştir [55]. Çalışmada dolgu maddesi olarak kaolin, takviye edici elyaf olarak aramid, kauçuk ve elyaf arasında uyumlaştırıcı olarak hidratlanmış silika, resorsinol ve hekzametilen tetramin farklı oranlarda ve farklı kombinasyonlarda kullanılmıştır. Hamurların reolojik, fiziksel, mekanik ve ultrasonik özellikleri standart test yöntemleri ile belirlenmiştir. Kompozitlerin tüm özellikleri, elyaf içeriği ağırlıkça 30 phr'ye kadar arttıkça gelişmiştir. Kauçuk matris ve elyaf arayüzeyi yanı sıra kompozitlerin ses emici potansiyelini değerlendirmek için boyuna ve enine ultrasonik özellikleri ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri kauçuğun içindeki elyaf dağılımının tatmin edici düzeyde olduğunu göstermiştir. Elyaf oranı arttıkça mekanik özellikler iyileşirken yorulma dayanımının azaldığı gözlemlenmiştir.

Sheik Mohammed ve ark. 2016 yılında yapmış oldukları araştırmada kısa aramid elyaf ile takviye edilmiş nitril kauçuğun bazı özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlamışlardır [56]. Hamurlarda ortak olan bileşenler NBR, çinko oksit, stearik asit, MBTS, TMTD ve kükürttür. Aramid, resorsinol, hekzametilenetetramin, hidratlanmış silika ve karbon karası miktarları değiştirilerek etkileri değerlendirilmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri; gerilme direnci, sertlik, %100 uzamadaki gerilme modülü ve kalıcı deformasyon aramid elyaf eklenmesiyle gelişmiştir. Kompozitlerin ısıl kararlılığı, yaşlanma sonrası mekanik özellikleri ve sıvılarda şişme direnci aramid takviyesiyle iyileşmiştir. Reçine içeren kompozitlerde ısıl dayanımın daha yüksek olması, reçinenin yaşlanma soırasında yeni çaprazbağların oluşumunu desteklemesine bağlanmıştır.

Allah ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada; hibrit dolgu maddeleri ile takviye edilen nitril kauçuğun dielektrik, termal ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir [57]. Bu çalışmada ise, aynı amaçla endüstriyel atık olan kuvars ve dumanlanmış silika kullanılmıştır. NBR içerisine 0, 5, 15, 25, 35, 45 phr silika/kuvars karışımı ve 5, 10, 15 phr mika eklenerek test hamurları hazırlanmıştır. Silika/kuvars karışımı nitril kauçuğun hem dielektrik özelliklerini hem de ısıl dayanımını geliştirmiştir. Ayrıca üretilen hamurların maliyeti, aynı performansı gösteren alternatif hamurlara kıyasla oldukça avantajlıdır. Bu sayede silika/kuvars takviyeli nitril hamurlarının elektrik kabloları, izolasyon yatakları, çatı levhaları, contalar ve konveyör bant üretimi için uygun bir hammadde olabileceği, ayrıca ciddi miktarda oluşan bir endüstriyel atığın bu yolla bertaraf edilebileceği önerilmiştir.

Cincovic ve ark. 2012 yılında yaptıkları çalışmada; karbon karası takviyeli NBR/EPDM harmanlarının vulkanizasyon kinetiği, mekanik özellikleri, morfolojik özellikleri ve ısıl kararlılığını incelemişlerdir [58]. 80/20 oranında NBR/EPDM içerisine 60-100 phr olmak üzere farklı oranlarda karbon karası eklenerek farklı hamurlar hazırlanmıştır. Karbon miktarının artması ile minimum ve maksimum tork değerleri (ML ve MH), pişme genliği (ΔM) ve optimum pişme sürelerinin (tc90) arttığı, ön pişme süresi (ts2) ve pişme hız indeksinin (CRI) azaldığı görülmüştür. 80/20/70 (NBR/EPDM/CB) harmanının mekanik özellikleri, vulkanizasyon aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiştir. Bu hamur için aktivasyon enerjisinin, NBR ve EPDM kauçuklarının tek başlarına verdikleri aktivasyon enerjilerinden daha düşük

bulunmuş, bu bileşimde vulkanizasyonun sinerjik etki ile gerçekleştiği yorumu yapılmıştır.

Katbab ve ark. 2017 yılında yaptıkları çalışmada; poli (laktik asit) (PLA) ve NBR karışımlarının ACN içeriğinin morfoloji, uyumluluk ve mekanik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir [59]. Bu çalışmada, PLA ve NBR harmanları eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Artan ACN oranlarında arayüzey geriliminin de arttığı, buna göre düşük ACN oranlarında harmanların daha homojen olduğu görülmüştür. PLA ve NBR'nin termodinamik uyumluluk derecesinin tokluğun gelişimini belirlediği sonucuna varılmıştır. Sadece ağırlıkça %10 NBR'nin eklenmesiyle bile, PLA'nın kopma ve darbe mukavemetinde, kopma uzamasında gelişmeler gözlenmiştir.

İncelenen literatür özetle, NBR esaslı malzemelerin mekanik, dinamik-mekanik ve ısıl özelliklerinin geliştirilmesinde tanecik yapılı dolgular ve kesikli elyaflar olmak üzere çeşitli katkı maddelerinden faydalanıldığı göstermektedir. Bu çalışmada, NBR esaslı malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesinde, kauçuk-elyaf arayüzeyinin geliştirilmesi amacıyla ticari olarak üretilmiş olan aramid elyaf önkarışımı (masterbatch) kullanılmıştır. Hamur ve vulkanizat özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilerek, literatürün zenginleştirilmesi hedeflenmiştir.

3. MALZEMELER VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tablo 3.1'de deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme Adı	**Temin Edilen Firma/Ticari Kodu**
NBR	Elkim Kauçuk /Krynac 3330
Aramid Elyaf Önkarışımı	Lanxes /Rhenogran P91-40/NBR
Karbon Karası	OMKS/ FEF N 550
Plastikleştirici	Struktol /Struktol KW 400
Aromatik Yağ	Petroyağ
Çinko oksit	Rubber Chem
Stearik asit	Rubber Chem
Magnezyum oksit	Rubber Chem
Ozon vaks	Rubber Chem
IPPD	Rubber Chem
TMTD	Rubber Chem
MBT	Rubber Chem
Kükürt	Rubber Chem

Bu çalışmada aramid elyaf önkarışımı olarak, Lanxes firmasından alınan Rhenogran P91-40-NBR kodlu ürün kullanılmıştır. Bu malzemenin %40 oranında aramid elyaf, %60 oranında nitril kauçuk içerecek şekilde ön karıştırma ve uyumlaştırma yoluyla üretildiği bilinmektedir.

3.2. Metot

3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama

Hamur hazırlama işleminde 2 L brüt hacimli, 0,7 doldurma oranına (fill factor) ve 4 adet tanjantsal tip bıçağa sahip, Met-Gür marka Banbury tipi laboratuvar mikseri ve 1:1,1 friksiyon oranı ile çalışan açık mil kullanılmıştır. İlk olarak NBR uygun viskoziteye getirilmek üzere 2 dakika boyunca 25 rpm'de mastike edilmiştir. Sonrasında karbon siyahı, plastikleştirici ve proses yağı aynı anda miksere atılarak 1 dakika boyunca 30 rpm'de karıştırılmıştır. Diğer kimyasallar, Tablo 3.2'de verilen sırayla eklenerek her biri için 30 saniye boyunca karışım yapılmıştır. Hazırlanan hamurlar, açık mil yardımıyla levha haline getirilmiştir. Karıştırma sırasında hamur sıcaklığı en çok 80℃ olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.2. Referans kauçuk (Ref-N1) hamuru bileşimi

Bileşen	**Miktar (phr)**
NBR	100
P91-40/NBR	-
C/B FEF N 550	60
Struktol KW 400	15
Aromatik yağ	5
Çinko oksit	5
Stearik asit	1
Magnezyum oksit	1
Ozon vaks	2
IPPD	1,5
TMTD	3
MBT	1
HVA-2	-
Kükürt	0,5

Öncelikle N1 referans hamuru esas alınarak artan oranlarda aramid elyaf ile takviye edilen N1-2,5, N1-5, N1-10, N1-20 kodlu hamurlar hazırlanmıştır. Tablo 3.3'te adı geçen hamur bileşimleri verilmiştir.

Tablo 3.3. Aramid elyaf takviyeli hamur bileşimleri

	N1-2,5	**N1-5**	**N1-10**	**N1-20**
NBR	100	100	100	100
P91-40/NBR	2,5	5	10	20
C/B FEF N 550	60	60	60	60
Struktol KW 400	15	15	15	15
Aromatik Yağ	5	5	5	5
Çinko oksit	5	5	5	5
Stearik asit	1	1	1	1
Magnezyum oksit	1	1	1	1
Ozon vaks	2	2	2	2
IPPD	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	3	3	3	3
MBT	1	1	1	1
Kükürt	0,5	0,5	0,5	0,5

Hamur adlandırmasında N1 kodundan sonra belirtilen 2,5, 5, 10 ve 20 sayıları phr türünden olmak üzere hamurdaki aramid elyaf miktarını belirtmektedir.

3.2.2. Çiğ hamur karakterizasyonu

3.2.2.1. Reolojik özelliklerin ölçülmesi

Karışımların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Alpha marka Pioneer MDR döner kalıp reometresi kullanılmıştır. Testler ISO 6502 standardına uygun olarak ve 160°C'de gerçekleştirilmiş, ML, MH, ts2, t50, t90, pişme genliği (cure extent), pişme hız indeksi (cure rate index, CRI) gibi özellikler ölçülmüştür. Her formülasyon için 3 numune test edilmiştir. Reolojik özellikler, bu üç testin ortalaması olarak raporlanmıştır.

3.2.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik karakterizasyon

Karışımların belirli bir deformasyonda dinamik özelliklerinin belirlenmesi için Montech marka RPA 3000 model RPA test cihazı kullanılmıştır. RPA test cihazı ile

vulkanizasyon öncesinde ve sonrasında sabit gerinim ve sıcaklıkta frekans taraması gerçekleştirilmiş, depo modülü ve tan δ değerleri ölçülmüştür. Vulkanizasyon öncesinde karıştırma koşularını temsil eden frekanslardaki tan δ değerlerinin ölçümü ile işlenebilirlik hakkında fikir edinilirken, aynı hamurların vulkanizasyon sonrasındaki tan δ değerleri malzemenin elastik karakteri ile ilişkilendirilmiştr. Ayrıca frekans ile depo modülü değişimi, vulkanizatların değişen frekans koşullarındaki dayanımının anlaşılması üzere değerlendirilmiştir. Frekans tarama testinde numuneler vulkanize edilmeden önce %7 gerinimde 0,1 Hz'den 33 Hz'e kadar 10 farklı frekansta test edilmiştir. 160°C'de 1,67 Hz ve %7 gerinimde (reometre test koşulları) vulkanize edilmiş ve tekrar 100°C'de %7 gerinimde 0,1 Hz'den 33 Hz'e kadar 10 farklı frekansta depo modülü ve tan δ değerleri ölçülmüştür.

Dinamik özelliklerin belirlenmesinde ölçülen bir başka parametre Payne etksidir. Patne etkisi, elastomere kuvvet uygulanıp gerinimi artırıldığında dolgu maddesi tanecikleri ile polimer arasındaki bağların kopması sonucu malzemenin depo modülündeki düşme miktarıdır. Bu çalışmada, hamurlar için Payne etkisi 60°C'de ve 1 Hz sabit frekansta %1'den %200 gerinime kadar test edilmiş, depo modülü değerleri ölçülerek kaydedilmiştir.

RPA cihazı kullanılarak yapılan son test ise Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca çaprazbağ yoğunluğu ölçülmüdür. Bu yaklaşım, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çapraz bağların yoğunluğunun, vulkanizasyon öncesinde kauçuk hamurunda fiziksel etkiler nedeniyle mevcut olan çapraz bağlardan ayrı değerlendirilmesi esasına dayanır [60]. Sadece takviye sisteminin etkinliğinin veya vulkanizasyon sistemi ile eklenen çaprazbağların bağımsız değerlendirmesi için kullanılabilen bir yöntemdir.

Bu amaçla, hamura 100°C'de sabit gerinimde (%3,5) 0,1 Hz'den 10 Hz'e kadar frekans taraması yapılmıştır. Burada 5 Hz'deki G' (depo modülü) ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Hamur önceden belirlenen koşullarda vulkanize edilmiştir. Vulkanize edilen hamura yine 100°C'de sabit gerinimde (%3,5) 0,1 Hz'den 10 Hz'e kadar frekans taraması yapılmıştır. 0,5 Hz'deki G' değeri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. İki farklı koşulda ölçülen depo modülü değerleri Lee-Pawlowski-Coran denkleminde kullanılarak fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır.

Çaprazbağ yoğunluğu söz konusu olduğunda kimyasal ve fiziksel etkileşimleri doğrudan toplayarak Eşitlik 3.1'deki gibi ifade etmek mümkündür [35]. ; veya ,

$$X_{tot}=X_{kimyasal}+X_{fiziksel} \quad (3.1)$$

Burada $X_{fiziksel}$ hamurda vulkanizasyondan önce zaten mevcut olan, zincir takılmalarından ve dolgu içeren hamurlarda ayrıca polimer-dolgu etkileşiminden kaynaklanan başlangıç çaprazbağ konsantrasyonudur. $X_{kimyasal}$ vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların konsantrasyonu, X_{tot} ise görünür toplam çaprazbağ konsantrasyonudur. Şişme ölçümleri, statik ve dinamik-mekanik testler ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri X_{tot} ile kıyaslanabilen büyüklüklerdir.

$X_{fiziksel}$ büyüklüğü, hamurun çaprazbağ konsantrasyonu gibi düşünülebilir ve bu durumda çaprazbağ yoğunluğu, plato modülü ile ilişkilendirilebilir. Plato modülü, ağyapının topolojik ve sınırlamasal (constraint) etkiler, yani sadece fiziksel dolanmalar gibi etkileri ile ilişkilidir. Plato modülü, bu durumda Eşitlik (3.2) ile hesaplanabilir. ; veya ,

$$G_N^{\circ}=g_N \nu_{fiziksel} RT \quad (3.2)$$

Burada G_N° hamur için frekanstan bağımsız segmentin (plato bölgesi) depo modülü ($G^{'}$) değeridir. g_N, teorik temelden gelen öncü faktör değeri (front factor), R universal gaz sabiti, T mutlak test sıcaklığı ve $\nu_{fizksel}$ hamurun başlangıç çaprazbağ yoğunluğudur. Zincir uçlarının etkisi ihmal edilir ve 3 fonksiyonlu çapraz bağlanma noktaları göz önünde bulundurulursa Eşitlik (3.3.) elde edilir. ; veya ,

$$\nu_{fiziksel}=2X_{fiziksel} \quad (3.3)$$

ve böylece Eşitlik (3.3)'ü, Eşitlik (3.2)'de yerine yazıldığında Eşitlik (3.4) elde edilir.

$$G_N^{\circ}=g_N 2X_{fiziksel} RT \quad (3.4)$$

Yüksek molekül ağırlıklı bir polimer için plato modülü, genellikle ortalama bir frekans bölgesinde bulunur.

Görünür çaprazbağ konsantrasyonu X_{tot}'i bulmak için ise kauçuk elastisite teorisinden yola çıkılarak, sıfır frekanstaki eşdeğer depo modülü değerinden faydalanılır. Bu ilişki Eşitlik (3.5)'deki gibi ifade edilebilir. ; veya ,

$$G_e^{\circ}=g_e 2X_{fiziksel}RT \tag{3.5}$$

g_e değeri, Fantom bir ağyapı (bağlantı noktaları oynak) için 0,5; Affine (uçları tamamen sabitlenmiş) bir ağyapı için (H tipi) 1,0'dir. Böylece G_e° ifadesi aynı zamanda Eşitlik (3.6) ile ifade edilebilir. ; veya ,

$$G_e^{\circ}=G_X+G_N^0 \tag{3.6}$$

Burada G_X vulkanizasyon sırasındaki kimyasal çapraz bağlanmanın modüle katkısıdır; G_N^0 ise fiziksel takılmaların (topological contraints) modüle katkısıdır. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre, RPA'da G_e° ve G_N^0 sırasıyla 0,5 Hz'de pişmiş örnekten ve 5 Hz'de hamurdan ölçülen kayma depo modülü değerlerine eşittir. Ölçüm, %3,5 gerinimde ve 100℃'de 0,5-5 Hz arasında frekans taraması şeklinde yapılır. Test sıcaklığının 100℃ seçilmesinin sebebi, bu sıcaklıkta hamurun test hassasiyeti açısından uygun viskozitede olması ve henüz pişmeye başlamamasıdır. Teorik olarak ihmal edilebilir gerinim değerlerinde çalışmak daha doğrudur; fakat RPA'da bu frekans aralığı için yüksek sinyal/gürültü oranlarında çalışılabilen en düşük gerinim değeri %3,5 olarak daha önceden belirlenmiştir. Bu çalışmada g_e, g_N 'ye eşit alınmıştır, böylece Eşitlik (3.7) ve Eşitlik (3.8) elde edilmiştir. ; veya ,

$$G_e=G'_{pişmiş}(@0{,}5\text{ Hz}) \tag{3.7}$$

$$G_N^{\circ}=G'_{pişmemiş}(@5\text{ Hz}) \tag{3.8}$$

Ara işlemler sonucunda nihai eşitlik olan Eşitlik (3.9) elde edilir. ; veya ,

$$X_{kimyasal}=\left[G'_{pişmiş}(@0{,}5\text{ Hz})-G'_{pişmemiş}(@5\text{ Hz})\right]/2RT \tag{3.9}$$

Eşitlik (3.9) yardımıyla hesaplanan $G'_{pişmiş}(@0{,}5\text{ Hz})$ değeri, diğer teknikler ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerine karşı gelen büyüklük olarak alınabilir.

3.2.3. Pişirme ve test plakalarının hazırlanması

Test plakaları, hamurların, test standartlarına uygun boyutlardaki kalıplarda hidrolik pres ile 150℃'de ve 150 bar basınçta, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca vulkanize edilmesiyle hazırlanmıştır.

3.2.4. Fiziksel ve mekanik testler

3.2.4.1. Sertlik testi

Sertlik testi, Zwick Roell marka test cihazı ile oda sıcaklığında DIN ISO 7619-1 standardına göre gerçekleştirmiştir. Ölçülen sertlik değerleri Shore A skalasındadır. Sertlik değerleri, her örnek için 5 ölçümün ortalaması olarak raporlanmıştır. Sertlik ölçümü, örneklerin 100℃'de 1 hafta boyunca yaşlandırılması sonrası da aynı koşullarda tekrarlanarak raporlanmıştır.

3.2.4.2. Çekme testi

2 mm kalınlığında hazırlanan test plakası iki kısma ayrılmış, birinci kısım yaşlanma öncesi ikinci kısım ise yaşlanma sonrası gerçekleştirilen testlerde kullanılmıştır. Yaşlandırma işlemi 100°C etüvde bir hafta süre ile yapılmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında ve 500 mm/dk çekme hızı ile ASTM D412 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin kopma mukavemeti, kopma uzaması ve %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri 5 numuneden elde edilen ortalama değerler olarak raporlanmıştır. Aynı işlemler yaşlandırma sonrası için tekrarlanarak kıyaslama yapılmıştır.

3.2.4.3. Kalıcı deformasyon testi

Numunelerin kalıcı deformasyon özellikleri ASTM D395'e göre ölçülmüştür. Numuneler, %25 sıkıştırma uygulanarak 100°C'de 72 saat ısıl yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Her karışım için 3'er numune test edilerek ortalama değerler raporlanmıştır.

3.2.5. Dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi

Dinamik-mekanik özelliklerin ölçümünde, Metravib DMA 50 model DMA cihazı kullanılmış, numuneler çalışılacak test konfigürasyonuna ve cihazın ölçüm aralığına uygun şekil faktörü esas alınarak hazırlanmıştır.

İki tip tarama gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 20-200°C aralığında sıcaklık taraması yapılmıştır. Ölçümler germe modunda, 1 Hz sabit frekansta ve 0,001 m gerinim (displacement) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Frekans taraması ise 60°C sabit sıcaklıkta, germe modunda, 10^{-5} m sabit gerinimde, 0,1-100 Hz aralığında yapılmıştır.

3.2.6. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü

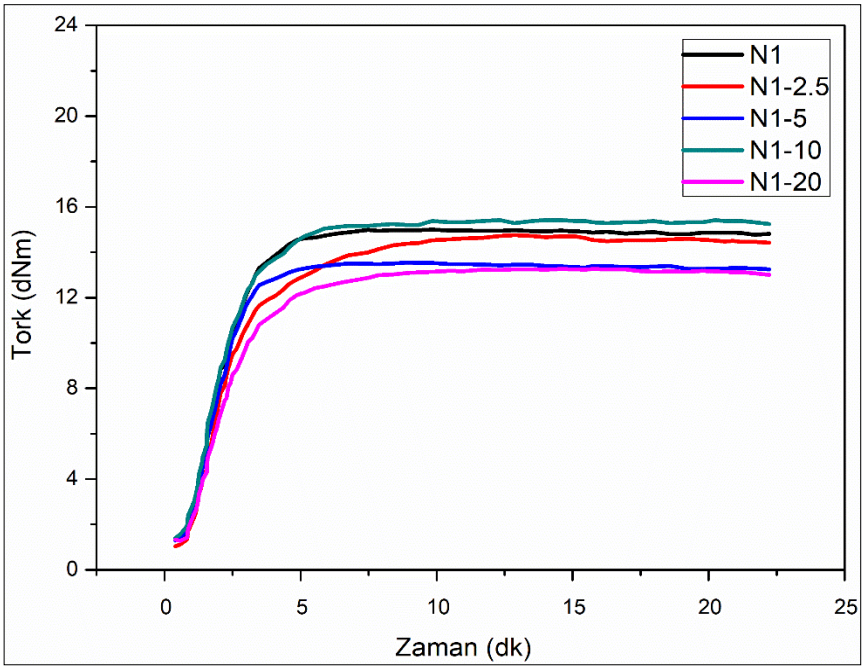
Bu bölümde numuneler ISO 4666/3 standardına göre hazırlanmış, DOLI GmbH marka cihazda, 1 MPa önyük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kabinin ilk sıcaklığı 55°C, test süresi 25 dk, ön ısıtma süresi 30 dk, soğutma süresi 1 saat, darbe 4,45 mm olarak seçilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, NBR esaslı malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesinde, kauçuk-elyaf arayüzeyinin geliştirilmesi amacıyla ticari olarak üretilmiş olan aramid elyaf önkarışımı kullanılmıştır. Hamur ve vulkanizat özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilerek, literatürün zenginleştirilmesi hedeflenmiştir. Kullanılan önkarışım, %40 aramid kısa elyaf ile %60 NBR'den oluşmaktadır ve arayüzeyin uyumlaştırılması ile üretildiği bilinmektedir. Ticari adı Rhenogran P91-40-NBR'dir. Özellikleri değerlendirilen Referans ve farklı oranlarda aramid elyaf önkarışımı içeren hamur bileşimleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te verilmişti. Bu bölümde hamurlar için sırası ile reolojik özellikleri, RPA ile ölçülen dinamik özellikleri, yine RPA ile Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca ölçülen çaprazbağ yoğunlukları, hamurların vulkanizasyonu sonrasında ise yine sıra ile fiziksel özellikler, mekanik özellikler, dinamik-mekanik özellikler, kalıcı deformasyon ve ısı oluşumu özellikleri değerlendirilmiştir.

4.1. Hamurların Reolojik Özellikleri

Hazırlanan tüm hamurların reometre eğrileri Şekil 4.1'de, önemli roelojik özellikleri ve pişme karakteristikleri ise Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Hamurların reometre eğrileri

Tablo 4.1 Hamurların reolojik özellikleri

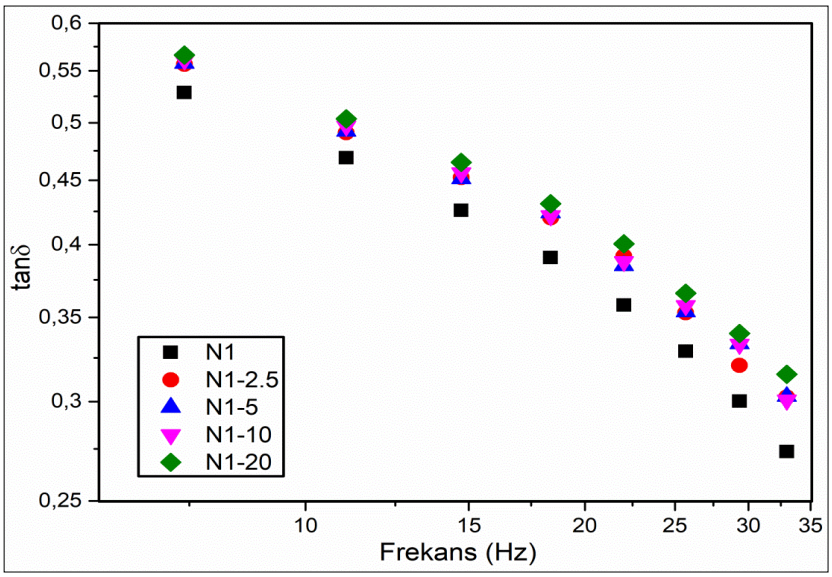
	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90(dk)	CE (dNm)	CRI
N1	1,16	15,30	1,09	3,72	14,15	40,45
N1-2,5	1,03	14,27	1,03	4,15	13,24	32,18
N1-5	1,18	14,12	1,03	3,97	13,02	33,98
N1-10	1,10	14,83	1,06	4,19	13,73	32,47
N1-20	1,16	13,67	1,11	3,81	12,51	37,00

ML değerleri değerlendirildiğinde hamur işlenebilirliği ve ön pişme süresinin elyaf takviyesinden belirgin şekilde etkilenmediği görülmektedir. Çaprazbağlanma düzeyi sadece tolere edilebilir derecede azalmıştır. Pişme hızında zayıf dispersiyon kaynaklı değişimlere bağlanan %10-25 civarındaki düşüşün dikkate alınması gereken bir durum olduğu düşünülmektedir [60].

4.2. Hamurların Kauçuk Proses Analizörü (RPA) ile Ölçülen Dinamik Özellikleri

4.2.1. Hamur ve vulkanizatlarda frekans taraması testi sonuçları

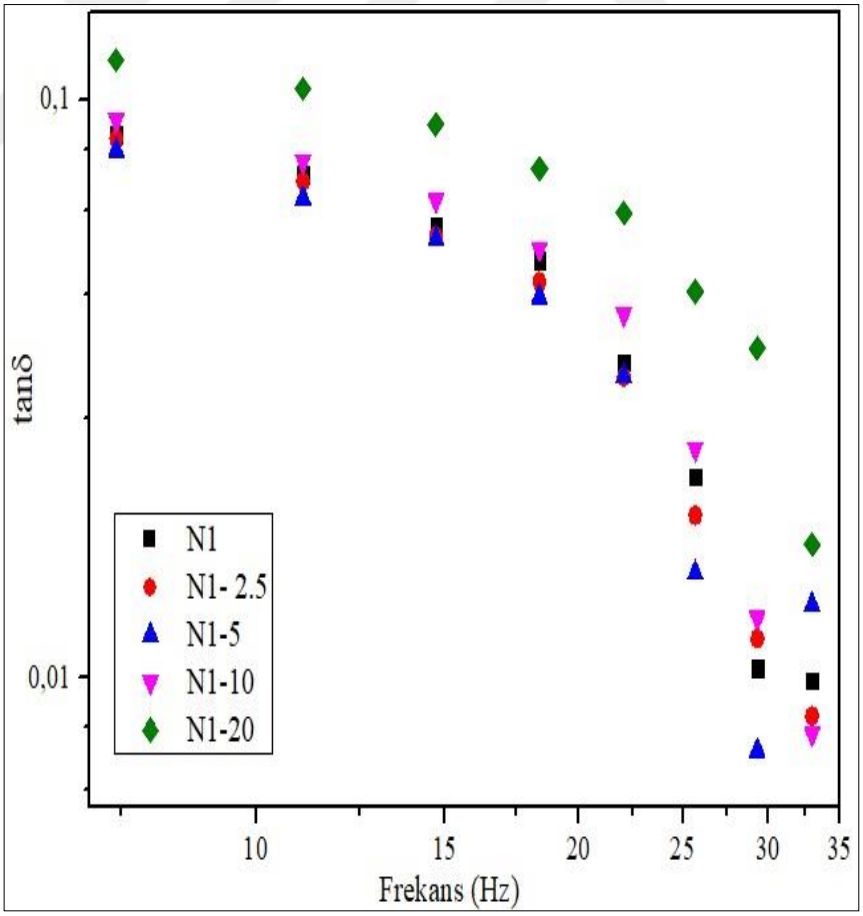
RPA ile vulkanizasyon öncesinde hamurlar üzerinden yapılan frekans taraması sonucu ölçülen tan δ değerleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



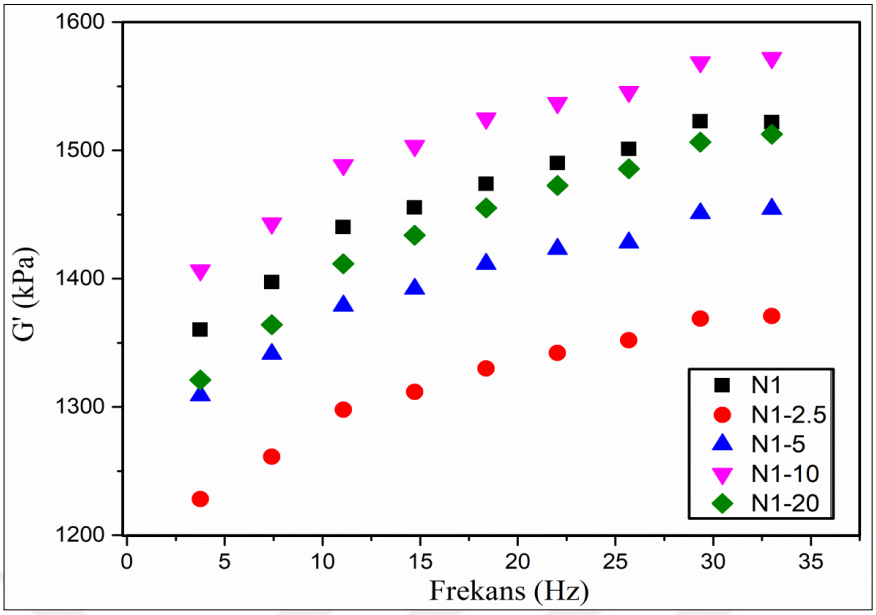
Şekil 4.2 Vulkanizasyon öncesinde yapılan frekans taraması sonucu ölçülen tan δ değerleri

Vulkanizasyon öncesinde hamurlar üzerinden yapılan frekans taraması Şekil 4.2 ‘deki gibi gösterilmektedir. Vulkanizasyon öncesi yapılan frekans taraması malzemenin işlenebilirliği hakkında bilgi vermektedir. İşlenebilirlik ile tanδ değeri doğru orantılıdır. Şekil 4.2’de en yüksek tanδ değerinin N1-20 kodlu hamura ait olduğu görülmektedir. Aramid elyaf oranının artması ile birlikte hamurun işlenebilirliğinin kolaylaştığı görülmektedir.

Aynı hamurların vulkanizasyon sonrasında ve aynı frekans aralığında ölçülen tan δ değerleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Benzer şekilde N1-20 örneği dışındaki diğer hamurların 25 Hz’e kadar oldukça yakın tan δ değerleri sergilemiştir. Bu bulgu, ortalama düzeyde elyaf ilavesinin işlenebilirlik üzerinde farkedilebilir bir değişime neden olmadığını işaret etmektedir. 25 Hz frekanstan sonra, genel eğilimden bir miktar sapma görülmektedir; bu durumun kısmen doğal deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.3. Vulkanizasyon sonrası değişen frekanslarda ölçülen tan δ değerleri

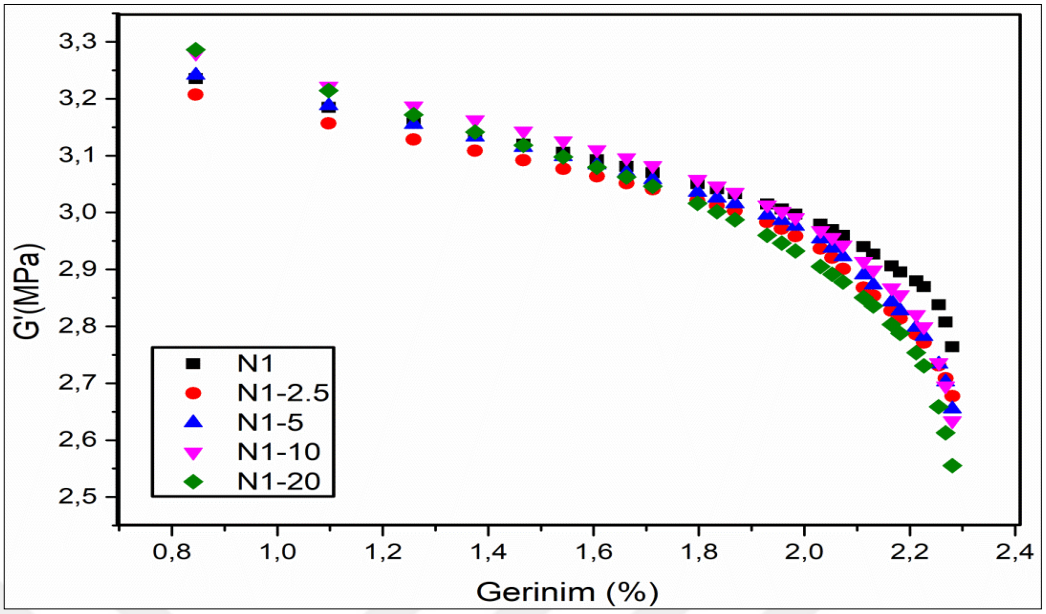


Şekil 4.4. Farklı frekanslarda depo modülü değişimi

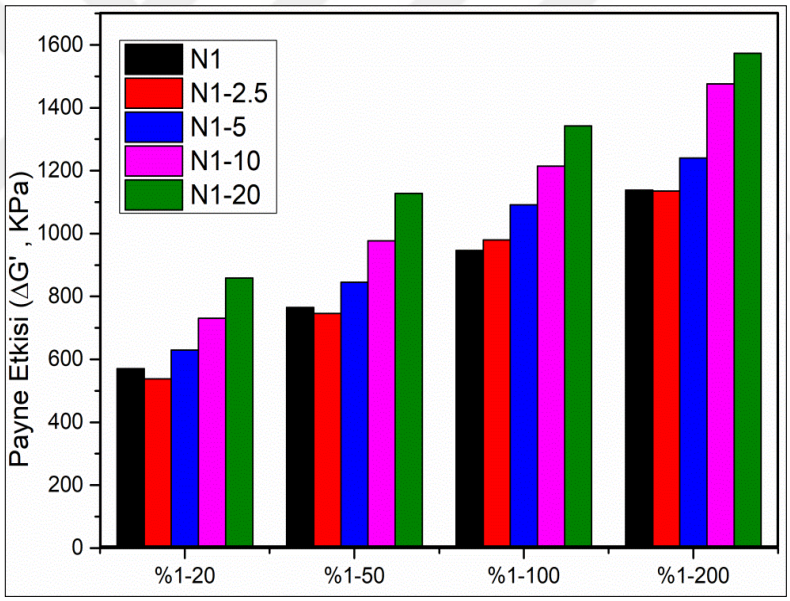
Vulkanizasyon sonrası değişen frekanslarda depo modülü değişimi Şekil 4.4'te verilmektedir. Şekilden frekans değerleri arttıkça, kauçuk esaslı bir malzemeden beklendiği şekilde depo modülü G' değerlerinin de arttığı görülmektedir. En yüksek G' değerleri N1-10 örneğinde görülmekte olup, en düşük G' değerleri değerleri de N1-2,5'te elde edilmiştir.

4.2.2. Hamurlarda Payne etkisi

Payne etkisi, artan gerinimlerde polimer-dolgu etkileşimlerinin kırılması sonucu malzemenin depo modülündeki düşüş olarak ifade edilir. Şekil 4.5'te, hazırlanan tüm hamurlara ait %1-200 gerinim aralığı için Payne etkisi birlikte gösterilmektedir. Şekilden, çalışılan hamurlarda Payne etkisinin, farklı gerinim bölgelerinde birbirinden farklı davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Bu durum ilginç bir bulgu olarak değerlendirilmiş ve farklı gerinim bölgeleri için hesaplanan Payne etkisinin, depo modülü farkı sayısal ifade edilerek karşılaştırılması uygun bulunmuştur. Şekil 4.6'da farklı gerinim aralıklarında her örnek için Payne etkisi karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.5. Örneklerin %1-200 gerinim aralığındaki Payne etkisi (logaritmik gösterimi)



Şekil 4.6. Örneklerin farklı gerinim aralıkları için Payne etkisi

Buna göre, Şekil 4.5'te gözlenen farklılığın, Payne etkisindeki farklı eğilimden değil, elyaf içeren hamurların referans hamura göre oldukça yüksek seyreden depo modülü değerlerinden kaynaklandığı görülmüştür. Bir başka deyişle, tüm hamurların, farklı başlangıç modülü değerlerinde olsalar da, çalışılan geniş gerinim bölgesinde sürekli bir davranış sergilediği ispatlanmıştır. Önkarıştırılmış aramid elyaf takviyesinin 5 phr'a kadar önemli bir farklılık oluşturmamasına rağmen, daha yüksek yükleme oranlarında hamurdaki polimer-dolgu etkileşimini olumsuz etkilediği görülmüştür.

4.2.3. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunlukları

Bu yaklaşım, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların yoğunluğunun, vulkanizasyon öncesinde kauçuk hamurunda fiziksel etkiler nedeniyle mevcut olan çaprazbağlardan ayrı değerlendirilmesi esasına dayanır. Böylelikle, elyaf katkısının polimer-dolgu etkileşimine ve vulkanizasyon reaksiyonuna olan etkisi ayrı ayrı değerendirilebilmiştir. Tablo 4.2'de, tüm örneklere ait ölçülen fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2 Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

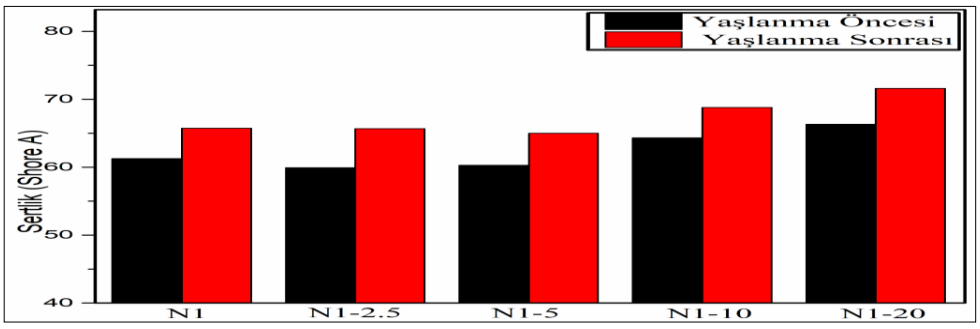
	Fiziksel CLD (mol/m^3)	**Kimyasal CLD (mol/m^3)**	**Toplam CLD (mol/m^3)**
N1	68	153	221
N1-2,5	58	137	197
N1-5	59	146	206
N1-10	62	166	231
N1-20	63	158	228

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi, hem fiziksel, hem de kimyasal çaprazbağların miktarı önkarıştırılmış elyaf artışıyla paralel artış göstermiştir. Bu durum, elyaf yüzeyindeki reaktif grupların vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ettiğini işaret etmektedir.

4.3. Vulkanizatların Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

4.3.1. Aramid elyaf katkısının vulkanizatların sertliğine etkisi

Vulkanizatların orjinal ve 100°C'de bir hafta ısıl yaşlandırma sonrası sertlik değerleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Vulkanizatların orjinal ve ısıl yaşlanma sonrası sertlik değerleri

Elyaf ilavesinin etkisi değerlendirildiğinde, genel olarak 10 phr ve sonrası yüklemelerde vulkanizatların orjinal sertlik değerlerinin belirgin şekilde arttığı (60 Shore A'dan 65 Shore A'ya) görülmektedir. Referans hamura kıyasla 2,5 ve 5 phr elyaf içeren vulkanizat sertliklerinin daha düşük olması, hamur hazırlama aşamasındaki homojenizasyon problem nedeniyle kısmen artan karışım süresine bağlanmıştır. Öyle ki, artan karıştırma sürelerinde ana zincir kesilmeleri nedeni ile ana matrisin sertliği düşmektedir. Bununla birlikte, ısıl yaşlanma nedeniyle gerçekleşen sertlik artışının elyaf içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiği de görülmektedir.

4.3.2. Aramid elyaf katkısının vulkanizatların kalıcı deformasyon etkisi

Vulkanizatların 100℃'de ölçülen kalıcı deformasyon değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Kalıcı deformasyon (%) testi sonuçları

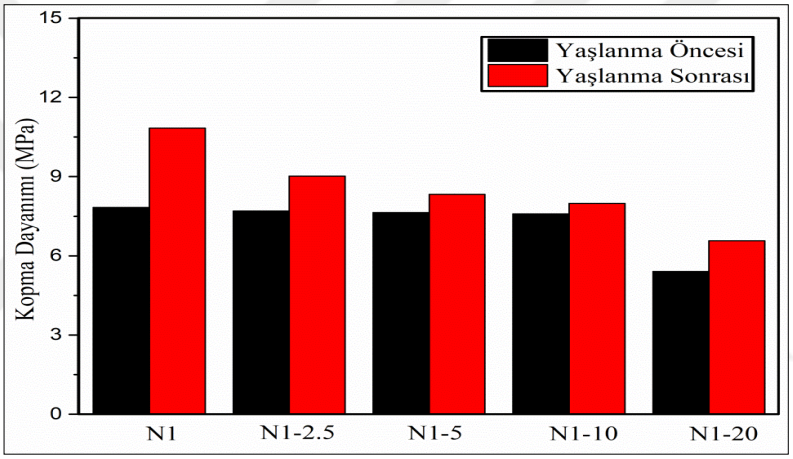
	Kalıcı deformasyon (%)	**± Sapma (%)**
N1	11,0	±0,4
N1-2,5	10,4	±0,5
N1-5	9,8	±0,4
N1-10	8,5	±0,6
N1-20	10,9	±0,5

Vulkanizatların ölçülen bu özelliği seçilen sıcaklıklarda çalışma performansı hakkında önemli bilgiler vermektedir. Tablo 4.3 incelendiğinde, önkarıştırılmış aramid elyaf takviyesinin, vulkanizatın kalıcı deformasyon davranışında, küçük deneysel sapmalar dışında, anlamlı bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Bu bulgu, elyaftan beklenen takviyenin düzeyini düşürse de, kalıcı deformasyonda değişikliğe yol açmaması da avantaj olarak değerlendirilebilir.

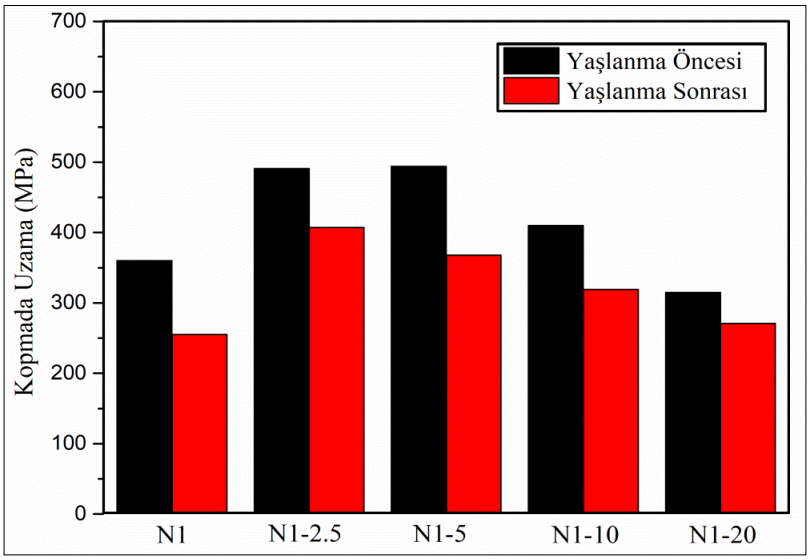
4.3.3. Vulkanizatların çekme testi sonuçlarının değerlendirilmesi

N1 referans hamuru ve farklı oranlarda önkarıştırılmış aramid elyaf takviyesi içeren vulkanizatların orijinal ve ısıl yaşlanma sonrası kopma dayanımı değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Aynı örnekler için kopma uzaması Şekil 4.9'da ve %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri Şekil 4.10'da verilmiştir.

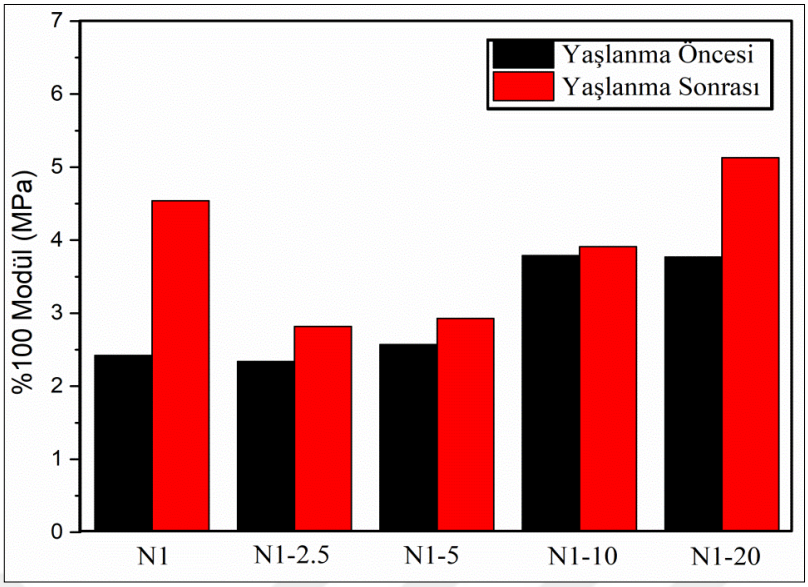
Aramid elyaf takviyesinin, 10 phr yüklemeye kadar orjinal (yaşlanma öncesi) kopma dayanımı üzeride anlamlı bir etkisi gözlenememiş, 20 phr elyaf takviyesi durumunda ise, aşırı elyaf varlığının karıştırma sırasındaki homojenliği olumsuz etkilemesine bağlanamak suretiyle, kopma dayanımında azalma olmuştur. Oysa RPA ile Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre gerçekleştirilen ölçümlerde hem fiziksel, hem de kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun alyaf takviyesi ile arttığı sonucuna varılmıştı. Buradan, kauçuk matris ve aramid elyafın iyi tutunma sergilemelerine rağmen çekme sırasında bu etkileşimin, kopma için toplam kuvveti etkilemediğini işaret etmektedir. Bir başka deyişle, yüksek deformasyonlarda kauçuk matris-aramid elyaf arasındaki etkileşimin zayıfladığı görülmüştür.



Şekil 4.8. Vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası kopma dayanımı



Şekil 4.9. Vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası kopma uzaması



Şekil 4.10. Vulkanizatların orijinal ve yaşlanma sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, 20 phr elyaf takviyesi değerlendirme dışı bırakılarak, elyaf takviyesi oaranı ile paralel bir şekilde kopma uzaması da artmaktadır.

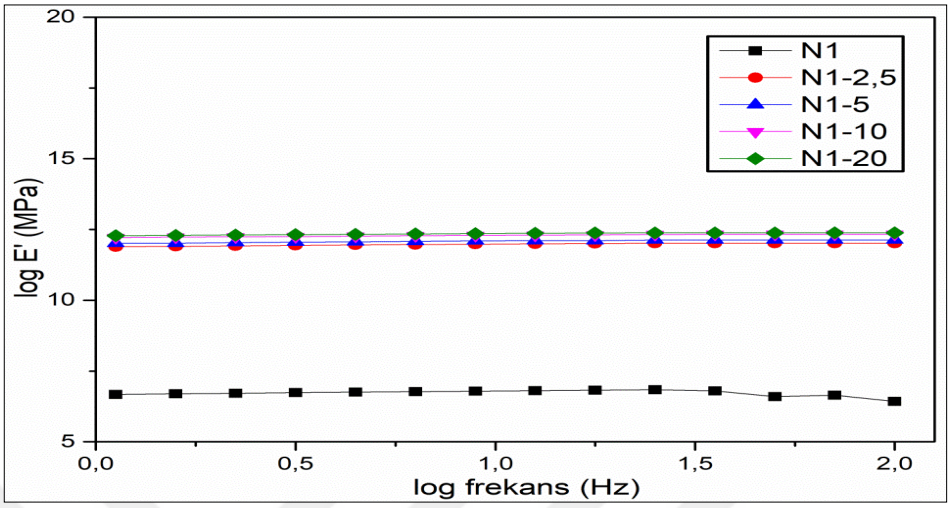
Aynı vulkanizatlar için kopma uzamaları değerlendirildiğinde, elyaf katkısının kopma dayanımında kayba neden olmaksızın %15-35 aralığında daha yüksek uzama verdiği, görülmektedir. Referans hamurda yaşlanma sonrası görülen uzama kaybının da önemli ölçüde azaltılabildiği anlaşılmaktadır. Tüm elyaf oranları için %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri referans vulkanizata göre yüksektir. Bununla birlikte, yaşlanma ile uzama kaybının azaltılabildiği gibi, modüldeki kontrolsüz artışın da elyaf varlığında sınırlı düzeyde olduğu görülmütür. Bu bulgular, hortum, konveyör kayışı, profil gibi NBR'nin sıkça kullanıldığı uygulamalarda karşılaşılan önemli bir problemin, önkarıştırılmış aramid alyaf kullanımı ile çözüme kavuşacağını işaret etmektedir.

4.4.Vulkanizatların Dinamik-Mekanik özellikleri

4.4.1. Frekans taraması

Frekans taraması testleri, vulkanize olmuş malzemenin dinamik uygulamalarda kullanılabileceği ortalama bir sıcaklık olan 60°C'de gerçekleştirilmiştir. Buna göre 0-

100 Hz frekans aralığında ölçülen elastik modül değerlerinin değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir.

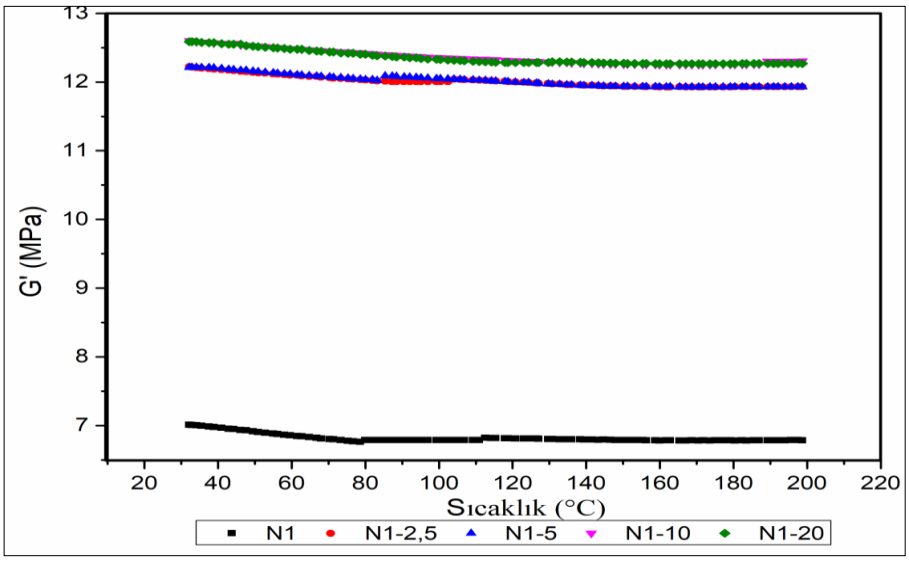


Şekil 4.11. Vulkanizatların 0-100 Hz frekans aralığındaki elastik modülü

Şekil 4.11'den, önkarıştırılmış aramid elyaf takviyesinin tüm frekanslar için vulkanizatların dinamik koşullardaki elastik modülünü önemli ölçüde arttırdığıdır. Bu artış, statik koşullardaki modül artışının 2 katına yakın seviyelerdedir.

4.4.2. Sıcaklık taraması

Aynı vulkanizatların dinamik koşullardaki elastik modülü 30-200℃ aralığında ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir.

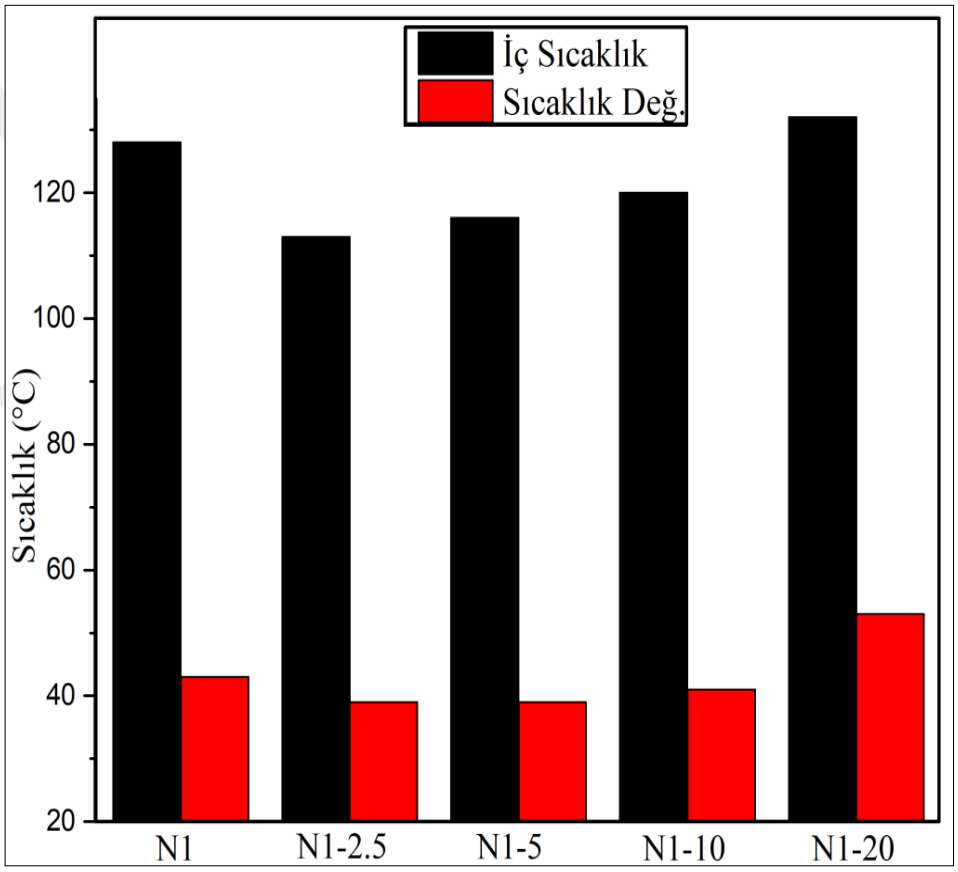


Şekil 4.12. Vulkanizatların 30-200℃ sıcaklık aralığındaki elastik modülü

Önkarıştırılmış elyaf takviyesinin, tüm sıcaklık koşullarında vulkanizatların elastik modülünü, yine statik koşullara göre 2 kat kadar arttırdığı görülmektedir.

4.5.Vulkanizatların Goodrich Fleksometresinde Ölçülen Histeresis Özellikleri

Kauçuk karışımları dinamik yük altındayken ısı oluştururlar. Bu ısı, malzeme üzerinde birikir; oksidasyon, dinamik yorulma gibi etkileri arttırarak malzemedeki toplam deformasyonu arttırmaya başlar. Şekil 4.13 vulkanizatların Goodrich flexometresinde gerçekleştirilen ısı oluşumu testi sonucu örneklerdeki sıcaklık artışı ve örneğin orta noktasında ulaşılan sıcaklık değerleri verilmiştir.



Şekil 4.13. Vulkanizatların Goodrich flexometresinde gerçekleştirilen ısı oluşumu testi

Orta nokta sıcaklıkları incelendiğinde, elyaf katkısının 20 phr yükleme dışında, malzemenin iç bölgelerinde erişilen sıcaklıkları düşürdüğü görülmektedir. Bu durum, elyafın ısıl iletkenliğinin kauçuk hamurunkinden yüksek olmasına bağlanmıştır [4] Malzemedeki ortalama sıcaklık artışı ise sabit kalmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, NBR esaslı malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesinde, kauçuk-elyaf arayüzeyinin iyileştirilmesi amacıyla ticari olarak üretilmiş olan aramid elyaf ön karışımı kullanılmıştır. Hamur ve vulkanizat özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilerek, literatürün zenginleştirilmesi hedeflenmiştir.

Ön karıştırılmış aramid elyaf takviyesinin 5 phr'a kadar önemli bir farklılık oluşturmamasına rağmen, daha yüksek yükleme oranlarında hamurdaki Payne etkisinin artması, bu yükleme oranlarında polimer-dolgu etkileşiminin olumsuz etkilendiğini göstermektedir. Hamur işlenebilirliği ve ön pişme süresinin orta düzeyde elyaf takviyesinden belirgin şekilde etkilenmediği önemli bir avantaj olarak değerlendirilmiş, bununla birlikte oluşturulan hamurların %10-25 düzeyinde geç pişmesinin dikkate alınması gereken bir durum olduğu sonucuna varılmıştır.

Eşdeğer koşullardaki çaprazbağlanma reaksiyonu sonrası elyaf katkılı vulkanizatlarda hem fiziksel, hem de kimyasal çaprazbağ yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Bu durum, elyaf yüzeyindeki reaktif grupların vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ettiğini işaret etmektedir.

Ön karıştırılmış aramid elyaf takviyesi tüm frekanslar için vulkanizatların dinamik koşullardaki elastik modülünü önemli ölçüde arttırmıştır. Bu artış, statik koşullardaki modül artışının 2 katına yakın seviyelerdedir. Artan sıcaklık koşullarında da aynı sonuç gözlenmiştir. Ön karıştırılmış elyaf ilavesi ile vulkanizatların yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyon düzeyinin etkilenmiyor olması avantaj olarak değerlendirilmiştir. Elyaf katkısı kopma dayanımında kayba neden olmaksızın %15-35 aralığında daha yüksek kopma uzaması sağlamıştır. Referans hamurda yaşlanma sonrası görülen uzama kaybının da önemli ölçüde azaltılabildiği görülmüştür. Benzer şekilde, yaşlanma ile modüldeki kontrolsüz artışın da elyaf varlığında sınırlı düzeyde olduğu görülmütür.

Dinamik koşullarda kullanım potansiyeli değerlendirilerek, vulkanizatların çalışma sırasında sergilediği ısınma, elyaf takviyesi ile belirgin şekilde azalmıştır. Elyafın ısıl iletkenliğinin bu özellikte katkısı olduğu düşünülmektedir.Bu bulgular, hortum, konveyör kayışı, profil gibi NBR'nin sıkça kullanıldığı uygulamalarda karşılaşılan yüksek dinamik ısınma, yaşlanma sonrası gevrekleşme gibi önemli problemlerin, önkarıştırılmış aramid elyaf kullanımı ile çözüme kavuşacağını ve geliştirilen hamurlar ile benzer mekanik özelliklerde çok daha yüksek dinamik modüle sahip malzemelerin geliştirilebileceğini işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1. Edition, Hanser Publishers, New York, 1989.

[2] Santini R., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, PhD thesis, Malaysia Pahang Univercity, Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, Pahang, 2010.

[3] Cantú Y.V., Hauge R., Norman L. Enhancement of the Chemica Resistance of Nitrile Rubber by Direct Fluorination, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **89**(4), 971-979.

[4] B.C. Begnoche, R.L. Keefe, A.G. Causa, Techniques for observing microfailure in the aramid-adhesive-rubber interface, *Rubber Chemistry Technology*, **60** (4) (1987) 689e704.

[5] ASTM D1566-15, Standard Terminology Relating to Rubber, *ASTM International*, West Conshohocken, 2015.

[6] https://yoldaolmak.com/kaucuk-nedir.html (Ziyaret Tarihi: 1 Eylül 2018).

[7] https://kaucukdergisi.com/dunyada-kaucuk-uretimi/ (Ziyaret tarihi: 07.02.2019).

[8] Cıesıelskı A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 1999.

[9] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **4**(1), 25-34, (2013).

[10] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.

[11] Kamarah S. R. A/P., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, *Bachelor Thesis*, University Malaysia Pahang, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Malaysia, 2010.

[12] Savran H.Ö., *Elastomer Teknolojisi* 2, Kauçuk Der. Yayın., İstanbul, 2001.

[13] Öztürk E., Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, *Fen Bilimleri Enstitüsü Sakarya*, (2008).

[14] Gent A. N., Materials and Compounds, *Engineering With Rubber How to Design Rubber Components*, 3 rd ed., Hanser Publications, Cincinnati, 2011.

[15] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1st ed., Noyes Publisher, USA, 1999.

[16] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuk, *Karadeniz Teknik University Journal of Science and Engineering*, **9**(1), 44-55, (2006).2010.

[17] Dean J. A., Polymers, Rubbers, Fats, Oils, and Waxes, Editor: Esposito R., *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill Inc., USA, 10.1- 10.73, 1999.

[18] Dick J., *How to Improve Rubber Compounds*, 2. Edition, Hanser Publishers, Munich, 2014.

[19] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, New York, 1989.

[20] Buchheim W., Baranwal K.C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2*, 1st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill, 2005.

[21] Simpson R.B., *Rubber Basics*, 1st ed., Smithers RapraPublications, Shawbury, 2002.

[22] Hamed G. R., Malzeme ve Kauçuk Terkipleri, Editör: Gent A. N., Nalbant Ş., *Kauçuk ile Mühendislik*, 2. baskı, Hanser Publications, Münih, 7-21, 2006.

[23] Groover M.P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2010.

[24] Chen R., Yura J., *Center For Transportation Research Bureau of Engineering Research The University*, Wax Build-Up On The Surfaces of Natural Rubber Bridge Bearings, Texas, 1995.

[25] Rodgers B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, 2nd ed., CRC press, New York, 2015.

[26] Niyogi U. K., *Polymer Sciens, Polymer Additives and Compounding – Additives for Rubber*, 1st ed., Division of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research, Delhi, 2007.

[27] South J. T., "Mechanical Properties And Durability of Natural Rubber Compounds And Composites", Doctoral Thesis, *University of Virginia, Faculty of the Materials Engineering Science Polytechnic Institute*, Virginia, USA, 2001.

[28] Stephens H. L., *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, 2nd ed., Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, 19-51, 1973.

[29] Joseph R., Madhusoodanan K.N., Sulekha P.B., Thomas K.T., "New Oligomer-Bound Antioxidants for Improved Flex Crack Resistance and Ozone Resistance", *Polymer Degradation and Stability*, 403-416, 2002.

[30] Mark J., Erman B., Eirich F., *Science and Technology Of Rubber*, 3rd ed., Academic Press, UK, 2005.

[31] Whelan A., Lee K. S., *Developments in Rubber Technology*, 4th ed., Elsevier Science Publishing, 1987.

[32] Matador Rubber, Rubber Chemistry, *Education and calture*, 2007.

[33] Davletbaeva I.M., Beskrovniy D.V., Gumerova O.R., Chemistry, *Technology And Properties Of Synthetic Rubber*, Knrtu Publishing, Kazan, 2013.

[34] Heideman G., Datta R.N., Noordermeer J.W.M., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanızation, *Rubber Chemistry and Technology*, Netherland, 2004, **79**(4), 512-541.

[35] Coran, A.Y., Lee, S., Pawlowsky, H., "Method for Estimating The Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber", *Rubber Chemistry and Technology*, 67(5), 854-864, 1994.

[36] Sobhy M. S., Tammam M. T., "The Influence of Fiber Length and Concentration on the Physical Properties of Wheat Husk Fibers Rubber Composites", *International Journal of Polymer Science*, 2010.

[37] Kevlar ve Nomex Hakkındaki Dupont Katalogları , 2001.

[38] Knoff W.F., Tanner D., "Aramid Structure/Property Relationships and Their Role in Applications Development", *High Technology Fibers*, USA, 1989.

[39] Hongu T., Phillips G.O., "New Fibers", *New Fibres Ellis Horwood Series in Polymer Science & Technology*, UK, 1993.

[40] Karacan İ., "Yüksek Performanslı Aramid Lifleri ve Özellikleri", *Tekstil Maraton Dergisi*, 46, 14-26, (2000).

[41] Çelikkanat A.B., "Teknik tekstiller", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 12-14, (2002).

[42] Demirtaş M., "Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kauçuk Malzemelerde Mekanik ve Yanma Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 2012.

[43] http://www.montechusa.com/products/rubber--process--analyzer (Ziyaret Tarihi: 18.11 2018).

[44] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.

[45] ISO 2781, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Density, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2008.

[46] http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/metal/moduller/sertlikolcmeyontemleri.pdf, (Ziyaret Tarihi: 06 Kasım 2018).

[47] DIN 53508, Accelerated Ageing of Rubber, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin, 2000.

[48] ISO 815-1, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set - Part 1: At Ambient or Elevated Temperatures, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2014.

[49] Menard K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: a Practical Introduction*, 2nd ed., CRC press, New York, 2008

[50] Menard K.P., "Dynamic Mechanical Analysis: a Practical Introduction", 2nd ed., *CRC Press*, New York, 2008.

[51] ISO 4666-3, Rubber Vulcanized - Determination of Temperature Rise and Resistance to Fatigue in Flexometer Testing - Part 3: Compression Flexometer, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1982.

[52] School of Polymer Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand Center of Excellent for Petroleum, Petrochemical and Advanced materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

[53] Neilsen J., Monthey S., Oprisoni C., "Predispersed Short Fibers: A Cost-Effective Way to Reinforce Rubber Compounds", *Rubber World*, 28-32, 2018

[54] Amornsakchai T., Pittayavinai P., Thanawan S., "Comparative Study of Natural Rubber and Acrylonitrile Rubber Reinforced With Aligned Short Aramid Fiber", *Polymer Testing*, 64, 109-116, 2017.

[55] El-Latif L.A., El-Sabbagh S.H., Helaly F.M., , "Evaluation of the Mechanical and Ultrasonic Properties of Butadiene-Acrylonitrile Rubber Containing Short Aramid Fibres", *Polymers & Polymer Composites*, 13, 1-19, 2004.

[56] Elangovan K., Sheik M. H., Subrahmanian V., "Studies on Aramid Short Fibers Reinforced Acrylonitrile Butadiene Rubber Composites", *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2016.

[57] Allah M., Ali Z., Raslan M., "Dielectric, Thermal and Morphological Characteristics of Nitrile Butadiene Rubber Under Effect Filler/Hybrid Filler", *Measurement*, **131**, 13-18, 2018.

[58] Cincovic´M., Jovanovic V., Jovanovic S., Markovic G., Simendic J., "Composites Based on Carbon Black Reinforced NBR/EPDM Rubber Blends", *Composites Part B: Engineering*, 45, 333-340, 2012

[59] Katbab A., Liu W., Maroufkhani M., Zhang J., "Polylactide (PLA) and Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR) Blends: The Effect of ACN Content on Morphology, Compatibility and Mechanical Properties", *Polymer*, 115, 37-44, 2017.

[60] Phanny1 Y., Azura A.R., Ismail H., "Effect of Different Origins of Natural Rubber On The Properties Of Carbon Black Filled Natural Rubber Composites", ASEAN Engineering Journal Part B, 2, 2286-7694, 2012.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Cimşit H.**, Karaağaç B., KısaAramid Elyaf takviyeli NBR Kompozitlerinin özellikleri 7.*Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Eskişehir, 9-12 Eylül 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Kars'ta doğdu. Lise öğrenimini Kocaeli Körfez Tüpraş 50.yıl Lisesi'nde tamamladı. 1994 te Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.

1997-2014 yılları arasında Sabancı Holding Bünyesinde Kordsa Globalde üretim mühendisi olarak görev aldı.

2014-2019 yılları arasında Menşei G.Kore olan KP Tech firmasında Müdür olarak halen çalışmaya devam etmektedir.