

Kauçuk Esaslı Kompozitlerde Kullanılan Katkı Maddeleri¹

Nürettin Akçakale¹

Özet

Kauçuklar; çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış polimerik malzemelerdir.

Kauçuk formül karışımlarına değişik özellikler kazandırmak için farklı malzemeler katılır. Bu malzemeler dolgu ve katkı maddeleri olarak isimlendirilir. Elastomer özellikli malzemelerde; elastomerik malzemelerin yanı sıra malzemenin özelliklerini geliştirmek için farklı dolgu ve katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Kauçuklarda kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelere dolgu maddeleri denir. Bu maddeler; kauçukların fiziksel ve mekaniksel özellikleri geliştirme etkilerinin yanı sıra, işlenebilme özelliği geliştirmek, ekonomik karışımlar oluşturmak ve renklendirme amacı ile katılır. Dolgu maddelerini, güçlendirici etkisi olanlar, yarı güçlendirici etkili, salt dolgular diye üçe ayırmak mümkündür.

Katkı maddeleri; ise kauçuklarda belli özellikler sağlamak için az miktarlarda ilave edilen maddelerdir. Bunları; vulkanizasyon maddeleri (hızlandırıcılar, aktivatörler, geciktiriciler), yumuşatıcılar (yağlar), proses kolaylaştırıcılar (hidrokarbonlar, yağ asitleri, sentetik reçineler, kurutucular (organik thio karışımlar), yaşlanma önleyiciler ve koruyucular (antiozanat, antioksidant), şişiriciler, boya maddeleri (pigmentler), koku vericiler, özel amaçlı maddeler olarak gruplandırmak mümkündür.

Doğal veya sentetik kauçuktan imal edilmiş makine parçalarının hemen hepsi organik ve inorganik malzemelerin ezilmiş ve sakızlaşmış elastomerlere karıştırıldıktan sonra vulkanize edilmeleri ile elde edilir.

1 Doç. Dr. Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi, akcakale_n@ibu.edu.tr,
ORCID ID: 0000-0002-2038-3294

Kauçuk malzemelerin imalatı iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada belli formülasyona göre karışım hazırlanır. Daha sonraki aşama ise karışımın ekstrüzyon, kalenderleme ve kaplama yöntemi ile şekillendirilmesidir. İşlem vulkanizasyon işlemi ile tamamlanır. Bazı malzemelerde ise işlem daha kısa sürdüğünden vulkanizasyon sonrası bitirme işlemleri yapılır.

Bu çalışmada kauçuk esaslı elastomerlerde kullanılan katkı maddelerinin özellikleri ve etkileri incelenmiştir.

1. Giriş

22-23 C⁰ sıcaklıklarda orijinal boyunun en az iki misli kadar uzatılabilen ve bu uzamaya sebep olan kuvvet ortadan kaldırıldığında eski halini alabilen polimerik malzemelere elastomer adı verilir. Elastomerleri diğer polimerlerden ayıran bu en önemli özellik, tamamen molekül yapılarının içerdiği düşük çapraz-bağ yoğunluğuna sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Kauçuklardaki bu elastikiyet özelliği polimer zincirlerinin arasındaki düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve sahip olduğu düzensiz yapıya bağlıdır. Kauçuğumsu polimer zincirleri çekme yükü altında uzamaya başlar, ancak kalıcı deformasyon çapraz-bağlar tarafından engellenir. Ancak sıcaklık arttıkça, malzemenin akışkanlığı artar ve giderek termoplastik davranış gösterirler [1].

Kauçuk özellikli kompozit malzemelerin kullanım alanları gelişen teknoloji ile her geçen gün artmaktadır. Kauçuklar; otomotiv sanayi, beyaz eşya sektörü, inşaat, doğal gaz, tıp, uzay bilimi, tekstil, gıda ve bunun yanında birçok sektörde geniş kullanım alanına sahiptir

Kauçuk endüstrisinde gelişen teknolojiye paralel olarak malzemelerden beklenen özellikler de artmaktadır. Kauçuklar çok maksatlı, geniş kullanım potansiyeli olan yaşamımızda hayati önem taşıyan lastik malzemelerin yegâne hammaddeleridir.

Özellikle otomotiv sektöründe insan hayatı için çok önemli ve fonksiyonel parçaların üretiminde kauçuklar kullanılmaktadır. Otomotiv endüstrisinde kauçuk kullanım alanlarına; tekerlekler, akaryakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, transmisyon kayışları, radyatör ve hava hortumları, contalar, titreşim takozları, aks körükleri ve izolasyon maddeleri örnek olarak verilebilir [2, 3].

Beyaz eşya sanayinde sıcak, soğuk su hortumları, körükler, contalar; otoyol ve viyadüklerde kullanılan elastomer yataklar, genleşme contaları; uzay, elektronik, tıp, gıda, inşaat, elektronik ve ayakkabı sanayinde çeşitli ve önem arz eden lastik parçalar kauçuğun diğer kullanım alanlarıdır [4, 5,6].

Kauçuk malzemelerin endüstride mamul veya yarı mamul olarak kullanıldıkları yerlerde; hava, güneş ışığına, kimyasallara, sıcak ve soğuğa maruz kaldıkları ve bunlardan olumsuz olarak etkilendikleri bilinmektedir. Kauçuk parçaların dış tesirlerden ne kadar etkileneceği ve ömürlerinin ne olacağı uygulanan çeşitli testlerle tespit edilmeye çalışılmaktadır.

Elastomerler; kauçukların seyrek çapraz bağlanması (cross linking) sonucu elde edilirler. Elastomerler, seyrek çapraz bağlanma sonucunda molekül zincirlerinin birbirlerine göre sabit bir konumda olmaları nedeniyle, kauçuklardan farklı olarak yüksek sıcaklıklarda termoplastik davranış göstermemektedir. Elastomerler, çapraz bağ yoğunluğu bakımından, plastomerler ve duromerler arasında yer alır.

Kauçuk reçetesine mamul ürünün kullanım yerinin özelliğine göre organik veya inorganik birçok katkı ve dolgu malzemesi ilave edilmektedir. Bu katkı maddeleri ve işlem proseslerinin etkisi ile; iyi elastikiyet, sertlik, yumuşaklık, düşük veya yüksek yoğunluk, yüksek aşınma, kopma ve çekme dayanımı ile yanmaya karşı direnç vb istenilen özelliklere sahip kauçuk malzemelere talepler artmaktadır.

2. Kauçukların Sınıflandırılması

Kauçuklar en genel anlamı ile doğal ve sentetik kauçuklar olmak üzere iki grup altında sınıflandırılabilir. Yaygın bir sınıflandırma da kullanım sıklığına göre yapılandır. Kullanım sıklığına göre, kauçuklar genel kullanım kauçukları, özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin % 95'ini oluşturmaktadır. [7, 8]. Özel kullanım kauçukları içinde en önemlileri klor kauçuğu (CR) ve nitril kauçuğudur (NBR). Diğer kauçukların tüketimlerinin toplamı % 2 civarındadır.

2.1. Kauçuklarda Karışım Hazırlama

İstenilen özellikleri vermek amacı ile ham kauçuğa çeşitli kimyasalların ilavesi, kauçuk bileşimi hazırlama olarak tanımlanır [9].

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan, vulkanize edilebilen bir karışımdır. Kauçuk ürünlerin hayatın hemen her alanında çok önemli yerleri vardır. Bu ürünlerin başarıları ise doğru polimerlerin, kauçuk kimyasallarının ve dolgu maddelerinin uygun oranlarda karışmalarına bağlıdır [10].

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan vulkanize edilebilen bir karışımdır.

Kauçuk karışımından istenilen özellikler:

- a. Bitmiş mamulden istenilen özellikler,
- b. Uygulanacak metot ve kullanılacak makine ve ekipmana uygunluk açısından beklenen özellikler,
- c. Rekabet edebilmesi bakımından maliyet özellikleridir.

Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal olarak ayarlanmış maddeler topluluğu “Reçete” veya “Formül” olarak isimlendirilir [11, 12]. Fonksiyonel olarak kauçuk karışımına giren maddelerin sistematığı şöyledir:

-Doğal, suni kauçuk(lar)

-Vulkanizasyon maddeleri

Kür maddeleri (kükürt ve kükürt vericiler), (peroksit vb kür maddeleri)

(Hızlandırıcılar, Aktivatörler, Geciktiriciler)

-Aktif (Takviye edici) ya da aktif olmayan dolgu maddeleri

-Proses kolaylaştırıcılar

-Yaşlanmayı önleyiciler

-Koruyucular

-Şişiriciler

-Yumuşatıcılar

-Boya maddeleri

-Özel amaçlı maddeler.

Her kauçuk karışımının ortak özelliği en az bir kauçuk çeşidinden ve vulkanizasyon sisteminden oluşmasıdır. Bunlar olmadan elastik özellikler sağlanamaz, bu sistematığın en önemli elemanı kauçuk ya da kauçuklardır.

Kauçuk(lar) dışında kullanılan tüm maddeler elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçeteye konur. Elastomer dışı tüm katkılar phr olarak reçeteye konur. Bununla birlikte bazı kauçuklar bünyelerinde kauçuk dışı katkılarda bulundurulabilmektedir. Phr “ parts per hundred of rubber “ yani, “yüz kısım kauçuk” olarak tanımlanır [11]. Tablo 1’de bir karışım formülü (reçetesi) örneği görülmektedir. Tablodaki örnekten, her reçete için bu maddelerin tamamının kullanılması gerektiği sonucu çıkarılmamalıdır. Ama en az bir kauçuk çeşidi ve vulkanizasyon sistemi oluşturan maddeler (geciktirici dışında) bulunmak zorundadır.

Kauçuklar hiçbir zaman yalnız olarak kullanılmazlar. Bir kauçuk karışımı (hamuru) genellikle ağırlıkça %50 oranında kauçuk içerir [2,9,13]. Bazı uygulamalarda bu oranların dışına çıkılabilmektedir. Karışımda kauçuk oranının fazlalığı maliyeti artırmaktadır [6, 7, 9].

Tablo 1. Kauçuk formülünde kauçukların ve diğer dolgu ve katkı malzemelerin kullanım oranları [2, 9,13]

Malzeme	Kullanım %
Kauçuk(lar)	100
Vulkanizasyon maddeleri (Kükürt)	2-10
Dolgu maddeleri	20-100
Yumuşatıcılar	0-30
Proses (işlem) kolaylaştırıcılar	3-5
Yaşlanma önleyiciler	0-10
Yağ asidi (Stearik asit)	1,5
Hızlandırıcı	1,2
Antiozanat	1
Antioksidant	1
Boyalar	0-8
Koku vericiler ve koku kapatıcılar	0-2

Kauçuk teknolojisinde karışım formülleri hazırlamak malzeme ve teçhizat yüzlerce değişken olduğundan oldukça zor ve karmaşık bir iştir. Formül (reçete) hazırlamak sadece matematiksel yöntemlerle çözülemez ve sadece malzeme bilgisi de yeterli olmamaktadır. İyi bir formül için karışımın kullanılacağı işlemlerdeki makine ve teçhizat bilgisi de gerekmektedir. Bütün bunlar bilindiği takdirde, işleme imkânları ve fiyat belirli bir dengeye getirilebilir. Yeni bir reçete hazırlanırken; mesleki deneyim, eski formül bilgileri ile işyeri ve çevredeki bütün hazır bilgilerden yararlanmak gerekir. Formül oluşturmada aşağıdaki maddeler göz önünde bulundurulmalıdır [2].

- Hedeflerin tespit edilmesi (Özellikler, fiyat)
- Kullanılacak elastomer seçimi
- Karışımın test bilgilerinin incelenmesi
- Malzeme özellik ve bilgilerinin incelenmesi
- Bir başlangıç formülü seçimi
- Laboratuvarda bunu hedeflerine göre geliştirme

- Karışımın milliyetinin gözden geçirilmesi
- İmalatta işlenebilme özelliklerinin kontrol edilmesi
- Uygun karışımdan bir mamul hazırlanması
- Mamulün şartnameye uygun olarak kontrol edilmesi

2.2. Kauçuk Esaslı Kompozitlerde Kullanılan Katkı Maddeleri

Kauçuğun işlenmesi aşamasında üretilen ürüne istenilen özellikleri kazandırmak için çeşitli katkıları katılır. Kauçuk sanayinin ilk yıllarından beri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmesi, kuvvetlendirilmesi, fiyatının ucuzlatılması ve renk verilmesi gibi amaçlarla kuru toz halindeki inorganik ya da organik birçok madde kullanılmaktadır.

Dolgu maddeleri, tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun mekanik özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, salt dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır. “Güçlendirici Tesir” sözcüğünden, polimer molekülleri ile etkileşime giren dolgu maddelerinin, karışımın mekanik özelliklerini (kopma dayanımı, yırtılma ve aşınma dayanımı) güçlendirmeleri anlaşılır. Örneğin; hiçbir dolgu maddesi içermeyen saf Stiren bütadien (SBR) kauçuktan oluşan bir karışımın kopma dayanımı değeri 25–30 kg/cm² olarak test edilirken, belirli bir oranda ve uygun özellikte karbon siyahı ile takviye edilmesi halinde bu değer 200 kg/cm²’ye ulaştığı görülmüştür [7].

Kauçuğu güçlendirici dolgu maddeleri ile salt dolgu görevi gören maddelerin birbirinden ayrılması ve güçlendirmenin tarifi konusunda kauçuk ile uğraşanlar arasında tam bir fikir birliği sağlanamamıştır.

2.3. Vulkanizasyon (Çapraz Bağlama)

Charles Goodyear 1839 yılında, doğal kauçuğun kükürtle reaksiyona girmesi sonucu özelliklerinin değiştiğini keşfetti, fakat bu süreci işletemedi. Bu proses Thomas Hancock tarafından 1843 yılında Londra’da sonuçlandırıldı ve Roma Ateş Tanrısından esinlenerek, vulkanizasyon adı verildi [2, 6].

Kauçuk; katkı maddeleri karıştırıldığı zaman plastik haldedir. Isıtılır ya da bir dış kuvvet etkisinde kalırsa deforme olur veya bulunduğu kabın şeklini alır. Kauçuğun daha fazla kullanılabilir bir malzeme haline gelmesi ancak vulkanizasyonun bulunmasından sonra, olmuştur. Vulkanizasyon işlemi uygulanan kauçuğun, yapışkanlığının kaybolduğu, kopma dayanımı ve

elastikliğinin arttığı, çözücülerde çözünmediği, ancak şiştiği, hava şartlarına, sıcaklığa, ısıya ve ışığa daha dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Başlangıçta, kauçuk moleküllerinin kükürt vasıtası ile (Kükürt köprüleri) çapraz bağlanması “vulkanizasyon” olarak isimlendirilmiştir. Ancak daha sonraları, bu çapraz bağlanma işleminin başka kimyasallar ile (peroksitler v.s.) ve başka metotlarla da (yüksek enerjili ışınlar) yapılabildiği anlaşılınca, kauçuğun daha fazla plastik halden, daha fazla elastik hale getirilerek, elastomer haline dönüştürülmesi işlemine “vulkanizasyon” denmiştir. Günümüzde kauçuk teknolojisinde vulkanizasyon ve çapraz bağlanma (cross linking) kavramları eş anlamlı olarak kullanılmaktadır.

Kauçuk molekülleri birbirlerine bağlı değilken, bilhassa yüksek sıcaklıklarda, birbirlerine karşı az veya çok serbest hareket edebilirler. Malzeme plastik olup, mekanik ve termodinamik olarak, geri dönüşümsüz bir akışkanlık gösterir. Çapraz bağlanma sonucunda ise, kauçuk, üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak, termoplastik halden, elastik hale geçer.

Çapraz bağlar tek bir kükürt atomundan oluşan kısa bir bağ olabileceği gibi, iki veya daha fazla kükürt atomundan veya mesela peroksitle yapılan vulkanizasyon sonucu, doğrudan doğruya karbon-karbon bağlarından da oluşabilir.

Üç boyutlu ağ yapılaşması neticesinde, molekül ağırlıkları normal olarak 100 000 ile 500 000 arasında değişen uzun kauçuk molekülleri üzerinde oluşan bağ noktaları arasındaki ortalama molekül ağırlıkları (M_c) 4.000 ile 10.000 arasında olmaktadır.

2.3.1. Kükürtle Çapraz Bağlama

Kükürt ilk kez doğal kauçuğun vulkanize işleminde kullanılmıştır. Vulkanizasyon; 100 phr polimerin 8 phr kükürt ile karıştırılarak 5 saate 140 °C pişirilmesi ile oluşmuştur. Daha sonraları metal oksit (5 phr çinko oksit) Fatty asit ve organik hızlandırıcılar (0,5–2 phr) ilave edilerek modern pişirme sistemleri oluşmuştur. Bu katkı maddelerinin ilavesi ile pişme süresi 2–3 dakikalara inmiştir. Tablo 2’de çapraz bağ yoğunluğunun elastomer özelliklerine etkileri görülmektedir.

Tablo 2. Çapraz bağ yoğunluğundan çok ve az etkilenen elastomer özellikleri [2]

Çok Etkilenen Özellikler	Az Etkilenen Özellikler
Gerilim değeri	Aşınma dayanımı
Kopma dayanımı	Gaz geçirgenliği
Kopma uzaması	Oda sıcaklığında geri çarpma elastisitesi
Yüksek sıcaklıklarda geri çarpma elastisitesi	Oda sıcaklığında dinamik soğukta esneklik
Yırtılma dayanımı	Elektrik direnci
Kalıcı uzama	
Kalıcı deformasyon	
Yorulma dayanımı	
Dinamik çalışmada ısınma	
Şişme dayanıklılığı	

Serbest kükürt 2–3 phr azaltarak mekaniksel ve performans özelliklerinde iyileşmeler sağlar. Kauçukların büyük çoğunluğu, hatta genel maksatlı kauçukların tamamı molekül zincirlerinde çift bağ ihtiva ettiklerinden, kükürt ile çapraz bağlanabilmektedirler. Kükürt ile çapraz bağlama, bugün hala endüstride kullanılan en yaygın vulkanizasyon metodudur. Tablo 3’de kauçukta vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları görülmektedir.

Vulkanizasyonda kullanılacak kükürtün en az % 99,5 saflıkta ve kül oranının en fazla % 0,5 tane büyüklüğünün ise orta büyüklükte (takriben 70 -80 Chancel derecesi) olması gerekir. Asidik maddeler taşımamalıdır.

Tablo 3. Vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları.

Vulkanizasyon Maddeleri	Kullanım %
Çinko Oksit	2–10
Stearik Asit	1–4
Kükürt	0,5–4
Akseleratör	0,5–10

Elastomer malzeme üretiminde kullanılan vulkanizasyon sistemlerinde kükürt oranı, genel olarak ağırlıkça 100 kısım kauçuk (100 Phr) üzerinden 0,2 kısım ile 5 kısım arasında kükürt olarak değişmektedir. Fazla miktarda kullanılan kükürt çapraz bağların daha ziyade “polisülfid-köprüleri şeklinde oluşmasına sebebiyet verdiği gibi aynı molekül zinciri üzerinde (intramoleküler), halka yapısında (Cyclic) çapraz bağ yapmayan kükürt köprüleri oluşmasına da sebep vermektedir. Bu durum ise elastomerin mekanik özelliklerine olumsuz etki yapmakta ve çapraz bağların koparak, ağ yapısının bozulmasına, dolayısıyla malzemenin yaşlanmasına yol açmaktadır.

2.3.2. Vulkanizasyonda kükürdün özellikleri

Kükürt; NR ve CBR'de oda sıcaklığında kolayca çözünür. NBR de ise CBR den daha az çözünür. Yüksek ısılarda kükürdün kauçuk içerisindeki çözünürlüğü artar. Fazla çözünen kükürt hamurun soğuması sırasında kükürt kuma yapar. Dinlendirilmiş hamurda görülen beyazlık bundan ileri gelmektedir [10]. Bu kuma hamurun birbirine yapışmasını önler. Bu problemi gidermek için çözünmez kükürt diye isimlendirilen (karbon sülfürde % 65–95 çözünmeyen) kükürt çeşidi kullanılır.

2.3.3. Hızlandırıcıların (akselatör) karşılaştırılması

İdeal bir vulkanizasyon için ikili hızlandırıcılar kullanılmalıdır. Tiazol grupları thiuram ile ya da asidik hızlandırıcılar bazik hızlandırıcılarla karıştırılarak daha güvenli ve hızlı reaksiyonlar elde edilebilir [6].

Tiazol grubundan bir hızlandırıcı (MBT) bir aminle birleşip sulfenamidi meydana getirir. Sulfenamidin reaksiyon öncesi parçalanması gerekir. Bu süre çalışma güvenliğini sağlar. Parçalanmış sulfenamidin yerinde artık çok hızlı olan tiazol + amin kombinasyonu vardır. Böylece egrin eğimi dikleşir ve hızlı reaksiyon oluşur [7].

Yanma zamanının uzunluğu kükürt halkalarının daha fazla parçalanmaları ve sonuçta kükürdün bir atoma kadar düşmesini sağlar. Oluşan köprüler kısalar, ısıya daha dirençli olur. Hızlandırıcı önce aktif kükürtle bağ kurarak polimerdeki doymamış C atomuna köprü kurma işlemini hızlandırır. Bu etki özellikle kalın kauçuk numunelerinin pişmesinde önemlidir. Optimum pişme en iyi mekaniksel özellikler dengesini veren pişme zamanıdır [8]. Tablo 4'de kükürtlü pişirme sistemi ile vulkanizasyon işleminde kullanılan katkıları görülmektedir.

Tablo 4. Kükürtlü pişirme sistemi ile vulkanizasyon [7]

Karışım Katkıları		
Vulkanizasyon Elemanları	Kükürt Kükürt esaslı hızlandırıcılar	
Hızlandırıcılar	Bazik tip	Diefenil guanilid Tiocarbanilit
	Asitik tip	Tiazoller Sulfnamidler
Ultra hızlandırıcılar	Thiuramlar Ditiokarbonatlar Xantat'lar	
Hızlandırıcı Aktivatörler	Çinko oksit Steatik asit Diğer değiştiriciler (Metal oksitler)	

Vulkanizasyon; ham kauçuklar belirli kimyasal maddelerin tatbik edilmesiyle, onların çekme kuvvetini, sağlamlığını ve dayanıklılığını arttırmak ve kullanıma hazır hale getirmek için yapılan işlemlere denir [11]. Genelde ve en basit şekilde kauçuk vulkanizasyondan sonra aşağıdaki değişiklikleri gösterir;

1. Yapışkanlığın önlenmesi
2. Çekme kuvvetinde artma
3. Solventlerde çözünmeye karşı direnç
4. Soğukta akma ve plastiklikte azalma
5. Elastikiyet artışı
6. Sıcaklık hassasiyetinde azalma

2.2.4. Süreç ve Üretim

Kauçuk parçaların üretimi şu kademeleri içerir.

2.2.4.1. Karıştırma

Kauçuk sanayinde karıştırma işlemi yoğurma olarak da anılır.

- 1- Açık Karıştırıcı (Hamur makinesi). Bu makine ayarlanabilir ara boşluğu olan iki koşut valsten oluşur.
- 2- İç karıştırıcılar (Kapalı Karıştırıcı). En çok kullanılan Banbury dir. Banbury karıştırma süresini kısaltır.

2.2.4.2. Kükürtlenme (Vulkanizasyon)

Elastomer malzeme üretebilmek için en yaygın kullanılan kükürtleme yöntemi: Elektrik, ışın, ısıtılmış buhar ya da kızgın yağla ısıtılan ve hidrolik preste plakalar arasına konulan kalıbın içine yerleştirilen kauçuk karışımı sıcaklık ve basınç etkisiyle kükürtlenir.

Sıkıştırma kalıplama sisteminde kullanılan kalıplar genellikle iki parçadan oluşur. Önceden hazırlanmış hamur kalıp boşluğuna konulur ve sıkıştırma gerçekleştirilir. Artan bölüm kanal vasıtasıyla dışarı atılır. Bu artığa çapak adı verilir.

2.2.5. Vulkanizasyon Mekanizması

Kauçuğun vulkanizasyonu amacıyla kullanılan maddelerin başında kükürt gelmektedir. Uzun polimer zincirlerinin köprüler üzerinden birbirine bağlanması kükürt ile gerçekleştirilir. Zincirlerin köprülenmesi benzoil

peroksit, mor ötesi ışınlan ya da iyonlaştırıcı ışınım etkisiyle de sağlanabilir. Kükürtleme kauçuğun gerçek esnekleşmesini, yaşlanmaya karşı direnci olmasını sağlar. Kauçuk sanayinde % 1–5 arası kullanılır. Ebonit üretiminde %30 kükürt oranı söz konusudur.

Çinko oksit en çok kullanılan aktivatör olmasına rağmen, kauçukta çözünürlüğü iyi olmadığından, çözünürlülüğü arttırmak için stearik asit ilave edilir. Çinko oksit ve stearik asit birleşerek kompleks aktivatörü oluşturur ve bu kompleks aktivatör hamurda çözünürdür. Bu ürün daha sonra kükürdü kauçuk zincirine transfer eder.

2.2.5.1. Vulkanizasyon Sisteminin Bileşimi

Kükürtle vulkanizasyon sisteminde ağırlıkça 100 birini kauçukta 0,5 ile 3 birim arasında kükürt kullanılmaktadır. Çinko oksit için bu oran 1 ile 5; stearik asit içinse, 1 ile 3 birimdir. Ayrıca farklı tipte hızlandırıcılar da toplamda 3 birime kadar ilave edilebilir. Öte yandan, hızlandırıcılar ile kükürdün oranı ters orantılıdır. Sentetik kauçuklarda doğal kauçuğa göre daha fazla hızlandırıcı kullanılmaktadır [14].

Karbon-Kükürt molekülleri arasındaki bağ enerjisi 268 kJ/mol iken, bu değer kükürt-kükürt arasındaki bağ için 205 kJ/mol'dur. Fakat peroksitli vulkanizasyonda oluşan karbon-karbon bağının enerjisi 352 kJ/mol'dur [2, 15].

Kükürt oranı zengin ve yüksek oranda polisülfür köprüler ihtiva eden vulkanize olmuş karışımlar çok iyi elastiklik ve iyi esneme dayanımı özelliklerine sahiptir. Fakat yaşlanma dayanımları kötüdür. Diğer yandan kükürt oranı az, etkili veya yarı etkili olarak adlandırılan vulkanizasyon sistemlerinde ısıl dayanımı çok iyi, özellikle sıcakta basma kuvveti altında kalıcı deformasyonu düşüktür [8, 16].

2.2.5.2. Diğer Vulkanizasyon Yöntemleri

Metal oksitler; özellikle polikloropren olmak üzere, polietilen klorosülfon, poliepioklorhidrin gibi halojen elastomerlerin vulkanizasyonunda kullanılır. Çinko oksit olan vulkanizasyon ajanı, elastomer zinciri üzerindeki klor atomları ile reaksiyona girer. Çinko oksitle beraber kullanılan magnezyum oksit de oluşan HCl asidini nötrleştirir ve pişmeye başlama riskini azaltır. Çoğunlukla çinko oksit ve magnezyum okside tiuram sınıfı bir hızlandırıcı da ilave edilebilir [15,16].

Formofenolik reçinelerle ve kionin dioksinlerle vulkanizasyon; özellikle butil kauçuklara (IIR) iyi ısı dayanımı (160 °C) özelliği kazandırmak amacıyla kullanılır. Fakat pişme süreleri çok uzundur [2, 16].

Amin ve metal oksit sabunları ile vulkanizasyon, ACM (poliakrilik kauçuk) ve EACM (etilen akrilat kauçuk) elastomerlerde kullanılır [17, 18].

2.2.5.3. Peroksitle Vulkanizasyon

Peroksit, molekül zincirlerinde çift bağ bulunmayan (doymuş) elastomerlerin (EPM, CR.) vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca sağlam karbon-karbon bağ yapısı ihtiva ettiğinden, dien elastomerlerde düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısı dayanımı özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır. Nadir olarak kullanılan anorganik ve silisyum organik peroksitlerin yanı sıra, günümüzde yaygın olarak organik peroksitler (Dikümil, Benzoiil, Di-tertiobutil) kullanılmaktadır [6, 19].

Çapraz bağ yoğunluğu önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Dien tipi kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda olduğu gibi, hızlandırıcılarla daha hızlı ve daha yoğun bir çapraz bağlanma elde etmek mümkün değildir. Hızlı reaksiyon ancak artan sıcaklıkla mümkündür. Peroksit miktarının kauçuğun cinsine ve kullanılan peroksidin cinsine bağlı olarak belirli bir optimum orana kadar artırılmasıyla, çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak mümkündür. Bu durumda elastomerin gerilme dayanımı, kalıcı deformasyonu artar, dinamik özellikleri olumlu etkilenir, ancak yırtılma dayanımı kötüleşir. Çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için “coagent” adı verilen kimyasallar kullanılır. Triallil siyanürat, bismaleimid ve akrilik ester en çok kullanılan kimyasallardır [2].

2.2.6. Aktivatörler

Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çok zaman mekaniksel özellikleri de etkileyen hızlandırıcıları etkinleştiren maddelere aktivatör adı verilir. Etkinlikleri hızlandırıcının türüne göre değişen bu maddelerin başında çinko oksit ve stearik asit gelmektedir.

2.2.7. Geciktiriciler

Vulkanizasyonu geciktirerek erken kavrumayı engelleyen ve süreç işlemlerine süre tanyan maddelerdir.

2.2.8. Koruyucular

Elastomerlerin yaşlanmasını yavaşlatan ya da önleyen maddelerdir. Yaşlanma: Elastomerin özelliklerinin zaman içerisinde değişikliğe uğraması, bozulmasıdır.

Bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılabilirlik ve kabuklaşma olarak kendini gösterebilir. Polimerdeki doymamışlık oranı arttıkça yaşlanmaya

karşı duyarlılık artar. Çift bağlar oksijen ozon ve diğer etkin maddelerin tepkisini çeker, ayrıca kükürt ile tepkimeye girerek sertleşmeye sebep olur. Yaşlanmaya en çok eğilim gösteren SBR'dir. Bunu NBR takip eder.

2.2.9. Hızlandırıcılar

Vulkanizasyon hızını arttıran ve bu arada elde edilen ürün üzerinde de olumlu etkiler yapan organik kökenli maddelerdir. Etkinlik derecelerine göre dört sınıfa ayrılırlar.

- Çok hızlı: Thiuram, ditiyokarbamat ve ksantat cinsi hızlandırıcılar. Bunların kullanılması durumunda 140 °C olan vulkanizasyon süresi birkaç dakikaya düşebilir.
- Hızlı: 2-Merkaptobenzotiyazol (MBT) ve benzotiyazildisülfid (MBTS).
- Orta hızlı: Difenilguanidin ve heksametilentetramin. Bu hızlandırıcılar daha çok ikincil (yardımcı) hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır.
- Yavaş hızlandırıcılar: Sülfenamit grubu hızlandırıcılar. Bunlar gecikmeli olarak etki ederler.

2.2.10. Yükseltgenme Önleyiciler

Yükseltgenme sonucu yaşlanmayı geciktiren kimyasal maddelerdir. Arilaminler, fenoller fenol -fosfinler yükseltgenme önleyici olarak kullanılır.

Özellikle çifte bağ içeren kauçuklarda (NR, IR, SBR, NBR, BR, CR) oksijen polimer zincirlerinin parçalanmasına, çapraz bağlanmanın ağırlık kazanmasına ve dolayısıyla sertliğin artmasına neden olur.

Çifte bağ içermeyen kauçuklar Poliakrilik kauçuk (ACM), Haypalon kauçuk (CSM), Viton kauçuk (FKM), Etilen-propilen kauçuk (EPM), İzopren kauçuk (IR), Silikon kauçuk (Q) yükseltgenmeden çok az etkilenirler.

Yükseltgenme önleyiciler genellikle % 0,5–3, olağandışı durumlarda % 5 phr kullanılır. (phr: Per hundred rubber: 100 birim kauçuk için.). Tüm etkenlere karşı kullanılacak ve leke bırakmayan tek bir koruyucu madde bulunmamaktadır. Etkili koruyucular genellikle daha fazla leke bırakma özelliğine sahiptir.

2.2.11. Ozondan Koruyucular

Havadaki ozon değişiminin çok düşük oranlarda olması bile elastomerde çatlaklar meydana getirebilir, mekanik dayanım değerlerinde düşüşe neden olabilir. Sıcaklık ve nem ozon çatlamasını kolaylaştırır. Parafin ve mikro-

kristalin vakslar, p-fenilen diaminler en çok kullanılan ozon koruyuculardır. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşması için gereken kritik enerjiyi yükselterek çatlak oluşumunu ve oluşan çatlağın ilerleme hızını yavaşlatır.

2.2.12. Şişiriciler (Gözenek Yapıcılar)

Süngerli kauçuklar elde etmek için kullanılırlar, organik ve anorganik türleri vardır. Bu maddeler oda sıcaklığında kararlı, yüksek sıcaklıkta ise gaz (N_2 ve CO_2) çıkaran maddelerdir

Şişiriciler (blowing agent), gözenekli (cellular) lastik üretiminde yaygın olarak kullanılan organik yapıda maddelerdir, Normal sıcaklıklarda stabil olmakla birlikte ısının etkisiyle bozularak gaz çıkışına sebep olurlar. Özellikle azot gazı çıkışıyla birlikte izlenen hacim genişlemesi gözenekli, esnek bir yapıyı ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Organik yapıdaki şişiricilerin ortak özelliği, elastomer yapı içerisinde kolay dağıtılabilmeleri ve homojen gözenekli bir yapının oluşumunu sağlamalarıdır. Organik ve anorganik olmak üzere iki tipte bulunmaktadır.

2.2.13. Reçineler

Bu maddeler lastiğin yapışma özelliğini artırır. Fenolik reçineler, petrol reçineleri çam katranı bu amaçla kullanılan reçinelerden birkaçıdır.

2.2.14. Boyalar

Anorganik ve organik pigmentler olarak ayrılır. Anorganik pigmentler yüksek sıcaklığa dayanıklıdır. Ancak mattır. Organik pigmentlerde dikkat edilecek noktalar; vulkanizasyon sıcaklıklarına ve ışığa direnç, lastik karışımında iyi çözülme ve leke bırakmamalıdır. Plastik malzemelerden farklı olarak, elastomer malzemeler belirli işlevleri bulunan katkı maddeleri ile karıştırılarak kullanılır. Kauçuk hamuru içindeki en temel katkı maddesi vulkanizasyon elemanıdır ve kauçuğu çapraz bağlamak için gereklidir.

Koruyucu maddeler, ozon, oksidasyon, yaşlanma v.b. gibi etkenlere karşı gerek proses esnasında gerekse parçanın kullanımında hamuru korurlar. Dolgu maddeleri, hamur maliyetini düşürürler ve hamuru takviye edici işlevleri vardır. Yumuşatıcılar, hamurun viskozitesini düşürerek esnekliğini arttırırlar. Diğer katkı maddeleri de (şişiriciler, pigmentler, yağlayıcılar v.s.) ihtiyaç olduğunda ilave edilebilirler. Kauçuk hamurunda kullanılan katkı maddelerinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması istenir [15];

- a. İşlevlerini etkili bir şekilde yerine getirmeli,
- b. Proses şartlarında bozulmamalı,

- c. Kusma ve çiçek açma yapmamalı,
- d. Başka katkı maddelerinin işlevlerine engel olmamalı,
- e. Ucuz olmalı,
- f. Zehirli olmamalı.

2.2.15. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuğun karışma, yoğrulma ve üretim içinde uygulanan diğer işlemlerdeki davranışını kolaylaştırır. Kauçukların özellikle yüksek akma hızında olanları çıkış durumunda oldukça zor işlenebilen bir yapıya sahiptir. İşlem kolaylaştırıcılar polimeri ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında sürtünmelerini azaltır ve mekanik aşınmaları önlemiş olur.

2.2.15.1. Kimyasal Kolaylaştırıcılar

Doğal kauçuk ve yüksek akma hızı olan yapay kauçukların işlenmesi zordur. Özellikle doğal kauçuk oldukça karmaşık bir polimer yapısına sahiptir. İşlenebilirlik kolaylığı, polimerin iyice parçalanabilmesi ve ezilmesi ile mümkündür. Ezilme sırasında serbest kökler (radikal) oluşur. Bu köklerin eski haline dönme isteği yüksek olduğundan ezme işlemi uzun zaman alır. Ezme işlemine kauçuk sanayinde “Mastikasyon” denilmektedir.

Peptitleştirici olarak adlandırılan bazı kimyasal maddeler köklere bağlanarak polimeri yansız (nötral) kılar. Bu şekilde polimerin molekül ağırlığı ve akma hızı düşer. Bu işleme “peptitleştirme” denir. Aromatik merkaptanlar, fenil hidrazin tuzları peptitleştiricilere örnektir.

2.2.15.2. Fiziksel Kolaylaştırıcılar

Bu bağlamda, yumuşatıcılar parçanın mekaniksel özelliklerine önemli ölçüde etki yapar. Özellikle uzama, düşük sıcaklık özellikleri, elektriksel iletkenlik, kullanıldığı sıvılardaki hacimsel değişim üzerinde etkilidirler [19]. Yağlar bu amaçla kullanılır. Kullanılacak yağın seçiminde polimerin yapısı dikkate alınır. Yağ kullanımında dikkat edilecek noktalar:

1-Yağ içerisinde bulunan asitler vulkanizasyonu geciktirdiği için yağlarda serbest asit bulunmasından kaçınılmalıdır.

2-Uçucu yağlar zamanla sertliğe sebep olur.

3-Aşın yağ kullanımı mekaniksel özelliklerin bozulmasına örneğin renk bozulmasına neden olur.

2.2.15.3. *Yumuşatıcılar (Yağlar)*

Doğal veya sentetik kauçuklar ilk hallerinde uzun zincirli molekül yapısında oldukça serttir. Eğer kauçuk bir merdanelen birkaç kez geçirilirse, uzun molekül zincirler bölünerek kısa zincirler haline dönüşürler. Havadaki oksijende bu kopmayı hızlandırır. Bu işlem sırasında karışıma yumuşatıcı veya plastikleştirici denilen maddeler katıldığı takdirde kauçuk yumuşar ve plastikleşir.

Yumuşatıcılar, küçük taneli molekülleri elastomerlerin makro molekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttıran sıvılardır. Karışımdaki plastifiyan oranı arttıkça; karışımın sertliği azalır, viskozite düşer, uzama oranı artar ve kopma ve yırtılma dayanımı azalır. Yumuşatıcılardan ayrıca elastomerle uyuma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımını arttırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri istenir [2, 6, 20].

Yumuşatıcılar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

1. Hayvansal kökenliler: Stearik asit dışında günümüzde kullanılmamaktadır.
2. Bitkisel kökenliler: Palmiye yağı, ayçiçeği yağı, keten yağı, kolza yağı, çam katranı.
3. Kömür katranı türevleri: Özellikle Kumaron reçineleri ve katran.
4. Petrol türevleri: Günümüzde en çok kullanılan yumuşatıcılar. Yapılarında parafinik, naftenik ve aromatik bileşenler vardır. Yapısında en fazla hangi bileşen varsa, örneğin aromatik, yumuşatıcılar aromatik olarak adlandırılır.
5. Sentetik organik bileşikler: Esterler, eterler ve eter-tio-eterler. Bu yumuşatıcılar polar yapıda olduğundan, NBR, CM, CSM gibi polar elastomerlerde kullanılırlar.

2.2.15.4. *Yumuşatıcılarda (Yağ Kullanımında) Dikkat Edilecek Hususlar*

Yağ içerisinde bulunan asitler vulkanizasyonu geciktirdiği için yağda asitlikten kaçınılmalıdır. Uçucu yağlar zamanla üründe sertliğe, aşırı yağ kullanımı ise mekaniksel özelliklerin ve rengin bozulmasına neden olur [21].

2.2.16. **Diğer Kimyasallar**

Vulkanizasyon sistemi ile ilgili maddeler ve dolgu maddeleri ve yumuşatıcıların dışında kalan tüm karışım katkı maddeleri bu başlık altında toplanır.

2.2.17. Mastikasyon ve Mastikleştiriciler

Kauçuğun işlenmesinde, yani kauçuk karışımının hazırlanmasında ham kauçuğun viskozitesi önemli rol oynar, aynı karışımın birden fazla kauçuk çeşidinin kullanılması halinde bu konu daha da önemlidir. Çünkü polimer moleküllerinin homojen dağılımı dolayısıyla iyi bir dispersiyon ancak aynı viskozitedeki kauçukların karıştırılmasıyla mümkün olabilir.

Genellikle sentetik kauçuk tipleri orijinal olarak değişik viskozitelerde üretildiğinden, özellikle NR'da önem kazanmaktadır. Çok fazla olmamak şartıyla viskoziteyi stearik asit, çinko sabunları veya yağ-alkol-kalıntıları gibi "işlemeye yardımcı maddeler" ile düşürmek mümkündür. Viskoziteyi fazla düşürebilmek için ise mutlaka mastikasyon işlemi yapılmalıdır. Mastikasyon sırasında polimer molekülleri kırılarak daha küçük moleküller haline getirilir. Böylece viskozite düşer. Kırılan moleküllerin uçları aktif olduğu için bunlar derhal birleşirler, bu birleşmeyi havanın oksijeni önler. Mastikasyon işlemi sıcaklığa bağlıdır, artan sıcaklıkla zorlaşır, 120–130 °C'den itibaren moleküllerin mekanik olarak parçalanması mümkün değildir [22]. Ayrıca aktivatör içeren mastikleştiriciler de mevcuttur. Gerek enerji tasarrufu gerekse zaman açısından doğru mastikleştirici seçilmelidir [2, 20].

2.2.18. Koruyucu (Kimyasal) Ajanlar

Koruyucu kimyasallar dış etkenlere karşı kullanılan kimyasal maddeleri kapsamaktadır. Yaşlanmaya karşı dayanıklı elastomeri seçmek her zaman mümkün olmadığı için, kauçuk karışımına koruyucu ajanlar ilave etmek gerekir. Bu koruyucu ajanların görevleri mümkün olduğu kadar uzun süre, kauçuğu özellikleri bozulmadan veya çok az bozulmasına müsaade edecek şekilde korumaktır. Genelde kauçuk karışımlarında 100 birim ağırlık elastomere karşılık 2 birim ağırlık kullanılır [22, 23].

Koruyucu ajanlar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Amin türevleri, en önemli gruptur. Leke verme, renk bozma özelliğine sahip olmakla beraber, çeşitli yaşlanma etkenlerine karşı çok iyi sonuç verirler. İki gruba ayrılırlar:

Parafenilen diaminler; ozon dâhil farklı etkenlere karşı iyi sonuç verirler [6, 15].

Aminler ve amin türevleri, 90k kuvvetli antioksidanlardır. Isı ve tekrarlanan gerilme etkenlerine karşı iyi sonuç vermelerine rağmen, antiozonan değildirler [20].

Fenol türevleri, Amin türevlerine göre daha zayıf koruyuculardır. Özellikle ozona karşı hiçbir faydası yoktur. Fakat leke verme özelliği olmadığından, açık renkli elastomerlerde kullanılırlar [2].

2.2.19. Organik Dolgu Maddeleri

%50 ile 90 oranında, özellikle %85 oranında stiren ihtiva eden Butadien-Stiren-Kopolimer'leridir. Dolgu maddesi fazla miktarlarda kullanılmadan sert elastomerler elde etmek amacıyla kullanılırlar. Termoplastik oldukları için karışıma iyi işlenebilme özellikleri verirler. Fakat çok miktarda kullanıldığında yüksek erime sıcaklığı nedeniyle problemler çıkabilir. 5 ile 60 phr arasında kullanılırlar.

2.2.20. Fenoplastlar

Fenoplastlar tam kondensasyona uğramamış fenol-formaldehit reçineleri özellikle NBR kauçukta bazı mekaniksel özellikleri iyileştirmek için kullanılırlar. Bunlar vulkanizatın sertliğini, kopma, aşınma ve yırtılma dayanımını arttırlar. Kauçuğun ACN oranı arttıkça, daha fazla etki ederler. Fenoplast oranı arttıkça, uzama ve elastisite azalır, karışımın da plastizitesini arttırıcı etki ederler.

2.2.21. Polivinilklorid (PVC)

NBR kauçuklarında kullanılır, sertleştirir ve aynı zamanda hava şartlarına dayanıklılığı artırır, %50 oranına kadar kullanılabilir, bu oranı geçen durumlarda ise NBR'nin PVC'nin yumuşatıcısı olarak kabul edilmesi gerekir [2, 22].

2.2.22. Diğer Bileşenler

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

Peptizanlar, yüksek viskoziteye sahip doğal kauçuk, SBR ve bazı klor kauçukların plastifikasyon işlemini kolaylaştıran kimyasallardır. 2-merkaptobenzimidazol, çinko 2-benzamidotiofenat, tetrametiltiuram disülfür en çok kullanılan peptizanlardandır [23].

Oda sıcaklığında kararlı, yüksek sıcaklıklarda gaz çıkaran kimyasallar olan şişiriciler, süngerli kauçuklar elde etmek için kullanılmaktadır. Diazoaminobenzen (DAB), azodikarbonamid (ADC), benzosulfohidrazid (BSH) önemli şişiricilerdendir [6, 24].

Bitkisel yağ kökenli bir kauçuk olan faktis, ekstrüzyon ve kalenderleme hızlarını arttırır, profillerin yüzey kalitesini iyileştirir. Ayrıca ısıya ve ozona karşı koruyucu etkisi vardır. Yüksek oranda 50 birim civarında matbaa merdanesi, silgi gibi yumuşak mamullerde kullanılır, kahverengi ve beyaz faktis tipleri vardır [2].

Boyalar, siyahtan farklı renkte kauçuk ürün elde etmek için açık renk dolgu maddeleri ile kullanılırlar. İnorganik ve organik pigmentler olarak ikiye ayrılırlar. Demir oksitler, sarıdan kırmızı kahveye kadar çeşitli renk ve tonlarda bulunur ve çok kullanılır. Yeşil krom oksit mat, fakat kalıcıdır. Kadmiyum pigmentleri soluk sarıdan mavi kırmızıya kadar değişik tonlarda çok kullanılır [2, 7, 24].

2.3. Koruyucu Maddeler

Elastomerlerin özelliklerinin gerek karışımın hazırlanmasından sonra gerek mamul elde edilmesinden sonra; ısı, ışık, zehirli metaller vb. gibi dış etkenlerden dolayı zaman içerisinde değişikliğe uğramasına, kaybolmasına yaşlanma adı verilir. Bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılğan hale gelme, yapışkan hele gelme, yumuşama, kabuk bağlama gibi hallerde görülebilir. Elastomer zincirlerinde doymamışlık arttıkça, yaşlanmaya karşı hassasiyet de artar. Zira vulkanizasyon sırasında, az sayıda çift bağlar reaksiyona girmiştir. Çift bağlar, oksijen, ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar. Ayrıca kükürt ile reaksiyona girerek sertleşmeye neden olurlar [22].

2.4. Kauçuklarda Yaşlanma ve Yaşlanmayı Önleyiciler

Yaşlanma ifadesi ile elastomer malzemenin özelliklerinin herhangi bir kimyasal maddenin tesiri olmaksızın zaman içerisinde değişikliğe uğraması, kaybolması hatta malzemenin tamamıyla bozulması (tahrip olması) anlaşılır. Bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılğan hale gelme, kabuklaşma gibi hallerde meydana gelebilir. Yaşlanma, yorulmayı da kapsar. Polimerdeki doymamışlık oranı arttıkça, yaşlanmaya karşı duyarlılıkta artar. Çift bağlar oksijen, ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar, ayrıca kükürt ile reaksiyona devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Yüksek sıcaklıklar, bakır ve mangan bileşikleri gibi bazı oksidasyon katalizatörleri (kauçuk zehirleri) yaşlanmanın çabuklaşmasına neden olurlar. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma sertleşmeye ve kırılğanlığa yol açabilir.

Tablo 5. Elastomerlerin bozulmasındaki etkenler [2, 24].

İç Etkenler	Dış Etkenler
Polimer tipi	Oksijen
Vulkanizasyon derecesi ve tipi	Oksidasyon katalizörleri
Hızlandırıcı tipi	Sıcaklık
Karışık katkı maddeleri	Ozon
İşlenme şartları	Yorulma
Stabilizatörler	Işık ve hava şartları

Bir elastomer malzemenin bozulması Tablo 5’te belirtilen etkenlerin kombinasyonu sonucu olur. Dış etkenlerin ilk üçü malzemenin tüm hacmini kapsarken, diğerleri sadece yüzeyde etkili olmakta ve oradan içeriye doğru yayılmaya çalışmaktadır.

2.5. Yaşlanmaya Sebep Olan Dış Etkenler

2.5.1. Oksijen Etkisi (Oksidasyon) ile Yaşlanma

Çeşitli şekillerde oluşan oksijenin malzemeye nüfuz ederek, elastomer zincirlerini parçalaması halidir. Oksijenin tesiri ile aktif radikaller oluşur ve bu radikaller polimer molekülleri ile reaksiyona girerler. Yüksek sıcaklıkta bu işlem daha da hızlıdır. Özellikle dien kauçuklarda çok tesirlidir, bu nedenle koruyucu maddeler bu tip elastomerlerde çok az miktarlarda dahi gayet etkili olurlar.

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

NR, IR ve IIR zincirleri başlangıçta parçalanırlar, malzeme yumuşar, yaşlanma arttıkça, çapraz bağlanma ağırlık kazanır, malzeme sertleşir. SBR, NBR, BR, CR ve EPDM gibi elastomerlerde sıkılaşıma reaksiyonu görülür, malzeme sertleşir. Dien grubu ihtiva etmeyen metilen grubu elastomerler (ACM, CSM, FKM, EPM, Q.) oksidasyondan çok az etkilenirler [7, 24].

2.5.2. Isı Etkisi ile Yaşlanma

Isı, oksijenin tesirini artırır, ayrıca ısının etkisi ile oksijensiz ortamda malzemenin özelliklerini değiştiren çeşitli reaksiyonlar meydana gelebilir. Örneğin; çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküllerin kendi

aralarında çapraz bağlanması gibi. Hidrolize olabilen elastomerlerde (AU, EAM, Q) su buharı çok çabuk bir parçalanmaya neden olur [23].

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

2.5.3. Ozan Etkisi ile Yaşlanma

Özellikle gerilme altındaki doymamış elastomerler ozona karşı çok hassastırlar, gerilme doğrultusuna dik yönde ozon çatlakları oluşur. Gerilme olmadığı zaman, bu çatlaklar oluşmaz. Sıcaklık ve nem ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırır. Kauçuk karışımına mum ilavesi, ozona karşı uygulanan en bilinen yöntemdir. Mum yüzeye nüfuz ederek koruyucu film oluşturur. Bu film kırılğan olduğundan, statik uygulamalarda iyi sonuç verirken, dinamik uygulamalarda kolayca çatlamaaktadır [22].

2.5.4. Işık ve Hava Şartları

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

2.5.5. Yorulma

Tekrarlanan gerilmelere maruz kalan elastomer parçaların dayanımı azalır, kopma dayanımının çok altındaki gerilmelerde kırılma oluşabilir, buna neden yorulma olayıdır. Elastomer parçalar uygulanan mekanik enerjiden kaynaklanan ısınmadan dolayı, hızlı bir şekilde yaşlanmaktadır. Sıcaklık, oksijen veya ozonun varlığı, uygulanan gerilmenin genliği ve frekansı çatlak oluşumunda etkili olmaktadır [7].

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

2.5.6. Zehirli Metaller

Kauçukta çözülebilen nikel, bakır, kobalt, mangan ve demir gibi bazı ağır metal bileşikleri oksidasyon katalizörleri olarak etki ederek yaşlanmayı hızlandırır. Bu gibi metaller kauçuk zehirleri olarak da isimlendirilirler. Örneğin SBR için demir çok tehlikelidir. Oksidasyona benzer bir bozulma

olur, fakat proses daha hızlıdır Bakır ve manganez, çok düşük miktarlarda dahi, çiğ veya pişmiş haldeki kauçuğun yaşlanmasını hızlandırır. Kauçuk önce yumuşar, daha sonra da sertleşir. Zehirli metaller eğer kauçukta çözünmemiş durumda ise, etkileri zayıflar [6, 22].

Sonuç

Kauçuk esaslı kompozit türü ürünlerin kullanım yerinin özelliğine göre hazırlanan reçetelere organik veya inorganik birçok katkı ve dolgu malzemeleri ilave edilmektedir.

Dolgu maddeleri daha çok maliyeti düşürmek amacıyla kullanılmaktadır.

Katkı maddeleri ise işlem proseslerinin etkisi ile; iyi elastikiyet, sertlik, yumuşaklık, düşük veya yüksek yoğunluk, yüksek aşınma, kopma ve çekme dayanımı ile yanmaya karşı direnç, gözenek oluşumu vb mamulden istenilen özellikler kazandırmak için kullanılmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Egwaikhide, P. A., Akporhoner, E., E., Okieimen, F., E., (2007), Effect of Cocount Fibre Filler on the Cure Characteristics Hysico-Mechanical and Selling Properties of Natural Rubber Vulcanisates., International Journal of Physical Sciences Vol. 2, February,
- [2] Babbit, O.R., (1978), The Vanderbilt Rubber Handbook, Vnaderbilt Company Inc. 30 Wifield Street, Norwalk, C. T., USA,
- [3] Hertz, D., L., Farnella, A., C., (1998), Shore A Durometer and Engineering Properties, New York Rubber Group, September,
- [4] Akcakale N., (2008), NR/SBR Tipi Elastomer Esaslı Ayakkabı Taban Malzemelerinin Mekaniksel Özelliklerine Bazı Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya
- [5] Akcakale N., (2017), Effect of Carburized Rice Husk Powders on Physical Properties of Elastomer based Materials, International Technical Journal for Polymer Materials, Sayı 4093, Sayfa 49-54, Germany
- [6] Savran, Ö., H., (2001), Elastomer Teknolojisi 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul,
- [7] Savran, Ö., H., (2002), Elastomer Teknolojisi 2, Temel Elastomerler, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul,
- [8] Sumaila, M., Ugheoke, B., I., Timon, L., Oloyede T., A., (2001), Preliminary Mechanical Characterization of Polyuretane Filled with Lignocellulosic Materials, Federal University of Technology, Yola, Nigeria,
- [9] Semaan, M. E., Quarles, C. A. Ve Nikiel, Leszek, (2001), “Carbon Black and Silica as Reinforcers of Rubber Polymers: Doppler Broadening Spectroscopy Results”, Polymer Degradation and Stability, 75:259-266.
- [10] Öztürk, E., (2008), Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [11] Soyubol, B., (2006), Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [12] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, a Willey Interscience Publication, Volume 16, USA., 1989
- [13] DPT, (2001 a), Kauçuk Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı.
- [14] Akcakale N., (2016), Ayakkabı Tabanlarında Kauçuk Kullanımı, Technological Applied Sciences, Cilt 11, Sayı 3, Sayfalar 86-97
- [15] Akçakale N., Bülbül Ş., (2017), The Effect of Mica Powder and Wollastonite Fillings on the Mechanical Properties of NR/SBR Type Elasto-

- mer Compounds, Journal of Rubber Research, Cilt, 20, Sayı 3, Sayfalar 157-167
- [16] Bülbül Ş., (2014), The Effect of Various Inorganic and Organic Fillers on the Mechanical Properties of NR-SBR Type Elastomer Materials, Karabuk University, Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Manufacturing Engineering, Doktora tezi.
- [17] Sanches, E.V., Gomez, J. L., Pradas, M. M., (2000), Morphology and Thermomechanical Properties of Blends of Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer with Polystyrene and Syndiotactic Polybutadiene Homopolymers, European Polymer Journal, 36,
- [18] Ertem, B., Şen, C., (1984), Lastik Malzemeler Üzerinde Yapılan Testler, Otomarsan, İstanbul,
- [19] Kızıtaş, Ü., (1999), Lastik Üretiminde Katkı Elemanlarının Özelliklere Etkisi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul,
- [20] Mevlat, A., (2000), Hybrid Reinforcement Systems in Natural Rubber Composites, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul,
- [21] Süpürenel, S., (1996), Kauçuk Katkı Maddelerinin ve Kükürtlü Vulkanizasyon Sistemlerinin Ürün Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir,
- [22] Şahin, Y., M., (2001), Scrap Rubber Recycling in Nitrile Rubber Composites, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul,
- [23] Doğan, Y., (1996), Polibütadien ve Poliizopren Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul,
- [24] Kauçuk ve Elastomer Teknolojisi, (1998), Kauçuk Derneği Seminer Notları, İstanbul Kauçuk Derneği, İstanbul,