

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NR/SBR TİPİ ELASTOMER ESASLI AYAKKABI TABAN
MALZEMELERİNİN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNE BAZI
DOLGU MADDELERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Nürettin AKÇAKALE

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE EĞİTİMİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim ÖZSERT
Ortak Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ahmet DEMİRER

Ocak 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NR/SBR TİPİ ELASTOMER ESASLI AYAKKABI TABAN
MALZEMELERİNİN MEKANİKSEL ÖZELLİKLERİNE BAZI
DOLGU MADDELERİNİN ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Nürettin AKÇAKALE

Enstitü Anabilim Dalı : **MAKİNE EĞİTİMİ**

Bu tez 18 / 01 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr	Prof. Dr	Doç. Dr.	Doç. Dr.	Yrd. Doç. Dr.
Mustafa KURT	İbrahim ÖZSERT	Mustafa ÖKSÜZ	Hüseyin UZUN	Yavuz SOYDAN
Jüri Başkanı	Üye	Üye	Üye	Üye

ÖNSÖZ

Elastomerler esaslı kauçuklar endüstrinin her alanında geniş bir kullanım yelpazesine sahip malzemelerdir. Bu malzemelerin kullanım alanlarından biride ayakkabı tabanı endüstrisidir. Tabanlar ayakkabı maliyetinin %30–40'ını teşkil etmektedir.

Elastomer esaslı malzemelerin pahallı olması üreticileri yeni taban malzemeleri arayışına ve dolgu malzemeleri arayışına itmıştır.

Bu çalışmada elastomer esaslı ayakkabı taban malzemelerinde yeni dolgu maddeleri katılarak malzemeler üretilmiş ve mekaniksel özelliklerine etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Ayrıca birim fiyat üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Tezin hazırlanması aşamasında bana her türlü desteği veren, çalışmalarım esnasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. İbrahim Özsert'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet Demirel'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Akın Akıncı'ya, Kauçuk Derneği genel sekreteri Nalan Kibar'a, kullanılan kauçuk ve karışımları sağlayan ve numune kauçukların hazırlanması ve vulkanizasyon işlemlerinde yardımlarını esirgemeyen Fatih Ökçe Kalite Kontrol Müdürü Atilla Akgüneş'e numune hamurların hazırlanmasında ve laboratuvar çalışmalarında yardımını esirgemeyen Dema Ayakkabı laboratuvar yetkilisi Doğan Şensöz ve dolgu malzemelerini temin ettiğim Kaltur Madencilik, Esan Madencilik, Paşabahçe Şişe Cam Çayırova işletmesi yetkililerine ve de imkanlarını seferber eden Ekip Ayakkabı işletme Müdürü sayın Gökçen Balkır'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalar esnasında yardımlarını esirgemeyen Balay Kauçuk taban fabrikası üretim Müdürü kimya mühendisi Alper Usta'ya, çalışmalarım süresince her konuda yardımcı olan okul müdürüm Kemal Turan'a öğretmen arkadaşlarım Yusuf Koç, Selçuk Çavunt ve Birgül Kılıç'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Tabanlardan Beklenen Özellikler	4
BÖLÜM 2.	
TABANLARDA KULLANILAN KAUÇUKLAR VE ELASTOMERLER ...	13
2.1. Belli Başlı Taban Malzemeleri	13
2.1.1. Doğal malzemeler	13
2.1.2. Tekstil esaslı taban malzemeleri	14
2.1.3. Sentetik taban malzemeleri	15
2.1.4. Kauçuk dışı sentetik taban malzemeleri	16
2.1.5. Taban yapımında kullanılan sentetik kauçuklar	20
2.2. Kauçuğun Kısa Tarihçesi.....	20
2.3. Kauçuk ve Elastomer Kavramı	22
2.4. Kauçukların Sınıflandırılması.....	24
2.4.1. Doğal kauçuk (NR).....	25
2.4.2. Stiren- butadien kauçuğu (SBR)	28
2.4.3. Akrilonitril- butadien kauçuk (NBR)	29

2.4.4. Kloropren kauçuk (CR)	31
2.4.5. Butadien kauçuk (BR)	33
2.4.6. Butil kauçuk (IIR)	34
2.4.7. Etilen propilen kauçukları (EPM/EPDM)	35
2.4.8. İsoopren kauçuklar (IR)	37
2.4.9. Poliüretan kauçuklar (AU)	37
2.4.10. Termoplastik elastomerler (TPE)	38
2.4.11. Stiren butadien stiren kopolimeri (SBS)	39
2.4.12. Silikon kauçuk (Q)	40
2.5. Karışım Hazırlama	41
2.5.1. Karışıma giren maddelerin sistematiği	43
2.6. Kauçuk Bileşenleri ve Dolgu Maddeleri	45
2.6.1. Dolgu maddelerinin sınıflandırılması	46
2.6.2. Dolgu maddelerinin tanımlanması	47
2.6.3. Dolgu maddeleri	49
2.6.4. Karbon siyahlarının sınıflandırılması	49
2.6.5. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri	53
2.6.6. Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri	56
2.6.7. Salt dolgu maddeleri	57
2.6.8. Diğer dolgu maddeleri	58
2.6.9. Beyaz ve renkli pigmentler	58
2.6.10. Dolgu maddelerinin güçlendirme etkileri	58
2.7. Vulkanizasyon (Çapraz Bağlama)	59
2.7.1. Kükürtle çapraz bağlama	61
2.7.2. Vulkanizasyonda kükürdün özellikleri	63
2.7.3. Hızlandırıcıların (akseleratör) karşılaştırılması	63
2.7.4. Süreç ve üretim	64
2.7.5. Vulkanizasyon mekanizması	65
2.7.6. Aktivatörler	67
2.7.7. Hızlandırıcılar	67
2.7.8. Geciktiriciler	68
2.7.9. Koruyucular	68
2.7.10. Yükseltgenme önleyiciler	68

2.7.11. Ozondan koruyucular	69
2.7.12. Şişiriciler (Gözenek yapıcılar)	69
2.7.13. Reçineler	70
2.7.14. Boyalar	70
2.7.15. Peroksitle vulkanizasyon	71
2.7.16. Proses kolaylaştırıcılar	71
2.7.17. Diğer kimyasallar	74
2.7.18. Mastikasyon ve mastikleştiriciler	74
2.7.19. Koruyucu (Kimyasallar) ajanlar	74
2.8. Organik Dolgu Maddeleri	75
2.8.1. Stiren reçineleri	75
2.8.2. Fenoplastlar	75
2.8.3. Polivinilklorid (PVC)	76
2.8.4. Diğer bileşenler	76
2.9. Koruyucu Maddeler	77
2.10. Yaşlanma ve Yaşlanmayı Önleyiciler	77
2.11. Yaşlanmaya Sebep Olan Dış Etkenler	78
2.11.1. Oksijen etkisi (Oksidasyon) ile yaşlanma	78
2.11.2. Isı etkisi ile yaşlanma	78
2.11.3. Ozon etkisiyle yaşlanma	79
2.11.4. Işık ve hava şartları	79
2.11.5. Yorulma	79
2.11.6. Zehirli metaller	79
2.12. Kauçuk Prosesleri	80
2.12.1. Karıştırma	81
2.12.2. Ön şekillendirme işlemleri	84
2.12.3. Kalenderleme ve sıvama	89
2.12.4. Kalıplama	91
2.12.5. İnsertlerin hazırlanması	94
2.12.6. Bitirme operasyonları	94
2.12.7. Çapak alma	95
2.13. Elastomer Esaslı Ayakkabı Tabanlarının Mekanik Özellikleri	95
2.14. Numune Malzemelerinin Hazırlanması	98

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	99
3.1. Materyal	99
3.2. Birinci Aşama Formülleri (Formül A) ve Malzeme Üretimi	104
3.3. Geliştirilmiş İkinci Aşama Formül Çalışması (Formül B)	106
3.4. Formüllerde Kullanılan Alternatif Dolgu Maddeleri	109
3.4.1. Cam küre (Quartz - 75)	110
3.4.2. Mika tozu (Mica SMW 375)	111
3.4.3. Wollastonit (FW 325)	111
3.4.4. Cam elyaf (Glass Fiber BMC 3)	112
3.4.5. Salpa tozu	113
3.5. Çalışmada Kullanılan Kauçuk Malzemeler ve Özellikleri	113
3.5.1. Doğal kauçuk (NR)	113
3.5.2. Stiren butadien kauçuk (SBR)	113
3.6. Yöntem	114
3.6.1. Deney malzemelerinin hazırlanması	114
3.6.2. Deney numunelerinin hazırlanmasında kullanılan makineler ..	115
3.7. Deney Yöntemleri	118
3.7.1. Yoğunluk ölçümü	119
3.7.2. Sertlik ölçümü	120
3.7.3. Çekme deneyi	121
3.7.4. Yırtılma deneyi	123
3.7.5. Uzama deneyi	124
3.7.6. Bennewart bükme deneyi	125
3.7.7. Aşınma deneyi	126
3.7.8. SEM incelemeleri	128

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	130
4.1. Birinci Aşama Kauçuk Karışımlarının Test Sonuçları	130
4.1.1. Kullanılan dolgu malzemelerinin yoğunluk değerleri	130
4.1.2. Birinci aşama malzeme grubu sertlik değerleri	132
4.1.3. Birinci aşama malzeme grubu aşınma değerleri	133

4.1.4. Birinci aşama malzeme grubu % uzama değerleri	134
4.1.5. Birinci aşama malzeme grubu kopma dayanımı değerleri	134
4.1.6. Birinci aşama malzeme grubu yırtılma dayanımı değerleri ...	135
4.1.7. Birinci aşama malzeme grubu bükülebilme (esnetme) değerleri	136
4.1.8. Birinci aşama malzeme grubu fiyatları	137
4.1.9. Birinci aşama (Formül A) sonuçlarının genel değerlendirilmesi	138
4.2. İkinci Aşama Formül Çalışması (Formül B)	140
4.2.1. İkinci aşama malzeme grubu yoğunluk değerleri	141
4.2.2. İkinci aşama malzeme grubu sertlik değerleri	141
4.2.3. İkinci aşama malzeme grubu aşınma miktarları	143
4.2.4. İkinci aşama malzeme grubu çekme ve % uzama değerleri ...	144
4.2.5. İkinci aşama malzeme grubu % uzama miktarları	147
4.2.6. İkinci aşama malzeme grubu kopma dayanımı değerleri	149
4.2.7. İkinci aşama malzeme grubu yırtılma dayanımı değerleri	150
4.2.8. İkinci aşama malzeme grubu bükülebilme kabiliyeti	152
4.2.9. İkinci aşama malzeme grubu fiyat karşılaştırılması	154
4.2.10. İkinci aşama (Formül B) sonuçlarının genel değerlendirilme	155
4.2.11. SEM analiz sonuçları	159
4.2.12. B kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri	160
4.2.13. Cam küre (CK) kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri	162
4.2.14. Wollastonit (W) kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri	168
4.2.15. Mika tozu (MT) kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri	173
4.2.16. Kauçuk numunelerin kırılma yüzeyi SEM görüntüleri	178
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	186
5.1. Sonuçlar	186
5.2. Öneriler	191
KAYNAKLAR.....	193
ÖZGEÇMİŞ.....	201

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

NR	: Doğal kauçuk
SBR	: Stiren butadien kauçuk
NBR	: Akrilonitril-Butadien Kauçuğu
EVA	: Etilen Vinil Asetat
PVC	: Polivinil klorür
PU	: Poliüretan
TPU	: Termopoliüretan
TPR	: Termoplastik kauçuk
TR	: Termokauçuk
BR	: Butadien Kauçuklar
SBR	: Stiren–Butadien Kauçuklar
IR	: İsoopren Kauçuklar
HR	: Butil Kauçuklar
AU	: Poliüretan Kauçuklar
TPE	: Termoplastik Elastomerler
SBS	: Stiren Butadien Stiren Kopolimeri (Termokauçuklar)
TRs	: Termoplastik
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
EPDM	: Etilen propilen kauçuk
TH	: Thiruam
CR	: Kloropren kauçuğu
SMR	: Standart Malezya kauçuğu
RSS	: Dumanla tütsülenmiş kauçuk
SIR	: Standart Endonezya kauçuğu
IIR	: Butil kauçuk
T PE	: Termoplastik elastomer

Q	: Silikon kauçuk
Phr	: Yüz kısım kauçuk için
Mc	: Molekül ağırlığı
ACM	: Poliakrilik kauçuk
MBT	: Merkaptobenzotiyazol
MBTS	: Benzotiyazildisülfid
nm	: Nanometre
DAB	: Diazoaminobenzen
ADC	: Azodikarbonamid
BSH	: Benzosulfohidrazid
CK	: Cam küre
CE	: Cam elyaf
MT	: Mika tozu
W	: Wollastonit
ST	: Salpa tozu
CZ	: N-cylonexyl 2 benzothiazol esulpenamide
DPG	: Difenil guanidin
DEG	: Dietilenglikol
Pa	: Paskal
1 MPa	: 10,1975 kg/cm ²
MPa	: Mega paskal
M ₁	: Malzemenin havadaki ağırlık (g)
M ₂	: Malzemenin sudaki ağırlık (g)
d	: Yoğunluk (g/cm ³)
ds	: Saf suyun yoğunluğu (1 g/cm ³)
d	: Yoğunluk
δ	: Kopma uzaması
Lo	: İlk boy (mm)
Lr	: Son boy (mm)
σ _{max}	: Kopma dayanımı (MPa)
F _{max}	: Uygulanan en yüksek kuvvet (MPa / mm ²)
A _o	: Başlangıç kesiti (mm ²)
T _s	: Yırtılma dayanımı (N/mm) (Kg/mm)

F	: Yırtılma kuvveti (N) (Kg)
t	: Deneş numunesinin ortalama değer kalınlığı (mm)
L	: % Uzama miktarı
ΔV_{rel}	: Bağıl hacim kaybı (Aşınma miktarı) (mm ³)
Δm_t	: Deneş kauçuğu parçasının kütle kaybı (mg)
$\Delta \rho_t$: Deneş kauçuğunun yoğunluğu (mg/mm ³)
Δm_r	: Standart referans kauçuğu deneş parçasının kütle kaybı (mg)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Ayakkabı kesiti	2
Şekil 1.2.	Dünyadaki ayakkabı taban malzemelerinin kullanım yüzdeleri ..	4
Şekil 2.1.	Kauçuk ağacından lateks elde etmek	14
Şekil 2.2.	Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu	23
Şekil 2.3.	Polimerlerin elastik modülünün sıcaklığa göre değişimi	24
Şekil 2.4.	Cis 1,4 polisopren polimerinin birim parçası	25
Şekil 2.5.	Stiren-Butadien kauçuğu birim parçası	29
Şekil 2.6.	Akrilonitril- butadien kauçuğunun birim parçası	31
Şekil 2.7.	1,4 trans-polikloropren birim yapısı	32
Şekil 2.8.	Butadien kauçuğun yapısı	33
Şekil 2.9.	Butadien kauçuğun birim yapısı	35
Şekil 2.10.	Poliüretan kauçuğun birim yapısı	38
Şekil 2.11.	Dimetil polisiloksan birim parçası	41
Şekil 2.12.	Dolgu malzemelerinin tanecik boyutunun elastomerin güçlendirmesi üzerine etkisi	48
Şekil 2.13.	Bazı dolgu maddelerinin tane büyüklüğünün kopma mukavemeti üzerine etkisi	59
Şekil 2.14.	Kauçuk molekülleri ve kauçuk moleküllerinin kükürt ile yaptığı çapraz bağlar	60
Şekil 2.15.	Kükürttün NR, NBR, SBR tip elastomerlerdeki çözünürlüğü	62
Şekil 2.16.	Vulkanizasyon mekanizması	66
Şekil 2.17.	Açık karıştırıcı	81
Şekil 2.18.	Banbury tipi kapalı karıştırıcı	83
Şekil 2.19.	Çeşitli iç karıştırıcıların rotor tipleri	83
Şekil 2.20.	Ekstrüzyon genel görünüm	85
Şekil 2.21.	Değişik ekstrüzyon vidaları	86

Şekil 2.22.	Ekstrüzyon başlıkları	87
Şekil 2.23.	Kesme başlığı	88
Şekil 2.24.	Kalıplama yöntemleri	92
Şekil 2.25.	Yatay enjeksiyon presi	93
Şekil 2.26.	Dikey enjeksiyon presi	93
Şekil 2.27.	Elastomer esaslı hazır tabanlar	97
Şekil 3.1.	Hamur hazırlama makinesi	115
Şekil 3.2.	Vulkanizasyon presi	116
Şekil 3.3.	Kauçuk hamurlarının vulkanizasyon presine yerleştirilmesi ve vulkanizasyon sonrası tabanların çıkarılması	116
Şekil 3.4.	Numune kesme presi	117
Şekil 3.5.	Test numuneleri alınmış elastomer tabanlar	117
Şekil 3.6.	Kalınlık ölçme cihazı	118
Şekil 3.7.	Hassas terazi	118
Şekil 3.8.	Yoğunluk ölçme cihazı	120
Şekil 3.9.	Sertlik ölçme cihazı	121
Şekil 3.10.	Çekme cihazı ve kopma dayanımı kesim bıçağı	122
Şekil 3.11.	Şerit şeklinde deney parçası	124
Şekil 3.12.	Parçanın çekme cihazına yerleştirilmesi	124
Şekil 3.13.	Bennewart bükme cihazı	125
Şekil 3.14.	Bennewart bükme deneyi için taban üzerinde bükülme konumu	126
Şekil 3.15.	Aşınma test cihazı	127
Şekil 3.16.	(SEM) Taramalı elektron mikroskobu	129
Şekil 4.1.	Birinci aşama kauçuk hamurlarının yoğunluk değerleri	131
Şekil 4.2.	Birinci aşama kauçuk hamurlarının sertlik değerleri	132
Şekil 4.3.	Birinci aşama elastomer esaslı kauçuk numunelerinin aşınma miktarı değerleri	133
Şekil 4.4.	Birinci aşama kauçuk hamurlarının % uzama değerleri	134
Şekil 4.5.	Birinci aşama kauçuk hamurlarının kopma dayanımı değerleri ...	135
Şekil 4.6.	Birinci aşama kauçuk hamurlarının yırtılma dayanımı değerleri .	135
Şekil 4.7.	Esnetme deneyinde 100000 adın sonrası çentik boyu deformasyonu	137

Şekil 4.8.	Dolgu türüne göre kauçuk yoğunluk değerleri.....	141
Şekil 4.9.	Dolgu çeşidine göre kauçuk sertlik değerleri	142
Şekil 4.10.	Dolgu çeşidine göre kauçuk aşınma miktarı değerleri.....	143
Şekil 4.11.	Plastik, elyaf ve kauçuk malzemelerin gerime uzama grafiği	145
Şekil 4.12.	Cam küre dolgulu malzemelerin gerilme, % uzama grafiği.....	146
Şekil 4.13.	Wollastonit dolgulu malzemelerin gerilme, % uzama grafiği	147
Şekil 4.14.	Mika tozu dolgulu malzemelerin gerilme, % uzama grafiği	148
Şekil 4.15.	Dolgu çeşidine ve miktarına göre kauçuk % uzama değerleri....	150
Şekil 4.16.	Dolgu çeşidine ve miktarına göre kauçuk kopma dayanımı değerleri	151
Şekil 4.17.	Dolgu çeşidine göre kauçuk yırtılma dayanımı değerleri.....	152
Şekil 4.18.	Bennewart bükme deneyi öncesi ve sonrası açılan çentik deformasyonu	153
Şekil 4.19.	Bükme deneyi sonucu çentik boyu değişimleri	155
Şekil 4.20.	Dolgu çeşidine göre kauçuk birim fiyat değerleri	160
Şekil 4.21.	NR/SBR kauçuk içerisinde dolgu malzemesi olarak katılan cam küre (a), mika tozu (b) ve wollastonit (c) partiküllerin SEM görüntüsü	161
Şekil 4.22.	B0 kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.....	162
Şekil 4.23.	BO kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası EDS sonucuna göre silika ile çinko partikülleri grafiği	163
Şekil 4.24.	CK1 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.....	164
Şekil 4.25.	CK2 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.....	165
Şekil 4.26.	CK3 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.....	166
Şekil 4.27.	CK4 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.....	167
Şekil 4.28.	W 1 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.	169

Şekil 4.29.	W 2 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	170
Şekil 4.30.	W 3 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	171
Şekil 4.31.	W 4 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	172
Şekil 4.32.	MT1 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	174
Şekil 4.33.	MT2 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	175
Şekil 4.34.	MT3 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	176
Şekil 4.35.	MT4 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	177
Şekil 4.36.	B0 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	179
Şekil 4.37.	CK1 dolgulu kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	181
Şekil 4.38.	W1 dolgulu kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	182
Şekil 4.39.	MT1 dolgulu kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500, x1000 büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri	185

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Taban malzemelerinin ayakkabı çeşidine göre dağılımı	5
Tablo 2.1.	Kauçukların belli başlı kullanım alanları	24
Tablo 2.2.	Kauçuk formülünde kauçukların ve diğer malzemelerin kullanım oranları	44
Tablo 2.3.	Kauçuk sanayinde kullanılan bazı dolgu maddelerin yoğunluk değerleri	47
Tablo 2.4.	ASTM sınıfında gösterilen karbon siyahının tane büyüklüğü ve yüzey alanları	53
Tablo 2.5.	Çapraz bağ yoğunluğundan çok etkilenen ve daha az etkilenen elastomer özellikleri	61
Tablo 2.6.	Vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları	62
Tablo 2.7.	Kükürtlü pişirme sistemi ile vulkanizasyon	64
Tablo 2.8.	Elastomerlerin bozulmasındaki etkenler	77
Tablo 2.9.	Elastomer esaslı ayakkabı taban ve topukları için istenilen standart değerler	96
Tablo 2.10.	Endüstride kullanılan kauçuk hazır tabanlara ait özellikler	97
Tablo 3.1.	Formüllerde kullanılan dolgu ve katkı maddeleri ve etkileri	102
Tablo 3.2.	Birinci aşama formül (Formül A) ve karışım malzemeleri oranları	105
Tablo 3.3.	İlk aşamada hazırlanan formüllerdeki kauçuk ve dolgu maddesi oranları	106
Tablo 3.4.	İkinci aşama formül (Formül B) dolgu ve katkı maddeleri oranları	108
Tablo 3.5.	Formülasyonlardaki kauçuk ve dolgu maddesi oranları	109
Tablo 3.6.	Deneylerde kullanılan dolguların özellikleri ve ticari isimleri ...	109
Tablo 3.7.	Numune proses şartları	119

Tablo 4.1.	Esnetme (bükme) deneyi için çentik boyu büyüme değeri ortalamaları	137
Tablo 4.2	Kullanılan kauçuk ve dolgu maddelerinin birim fiyatları (\$/ton)	138
Tablo 4.3.	İlk hazırlanan klasik formül, Formül A ve diğer malzemelerin mekaniksel ve fiyat yönünden karşılaştırılması	139
Tablo 4.4.	İlk hazırlanan klasik formül, Formül A1 ve ikinci aşama formüllerinin (Formül B) mekaniksel özellikleri ve fiyat yönünden karşılaştırılması	141
Tablo 4.5.	Standart değerlere göre yoğunluk değişimleri	142
Tablo 4.6.	Dolgu türü ve miktarına göre numune karışımları sertlik değerleri ve standart sertliğe göre değişim miktarları	143
Tablo 4.7.	Dolgu türü ve miktarına göre numune aşınma miktarı değerleri ve oranları	148
Tablo 4.8.	Dolgu çeşidi ve miktarına göre numune karışımların % uzama değerleri	149
Tablo 4.9.	Dolgu çeşidi ve miktarına göre numune karışımlarının kopma dayanımı değerleri	151
Tablo 4.10.	Dolgu çeşidi ve miktarına göre numune karışımların yırtılma dayanımı değerleri	153
Tablo 4.11.	Esnetme (bükme deneyi) için çentik boyu büyüme değerleri ortalamaları	154
Tablo 4.12.	Elde edilen karışım formüllerinin birim fiyat değerleri ve klasik formüle kıyasla kazanç değişimi.....	158

ÖZET

Anahtar kelimeler: NR, SBR, Wollastonit, Cam küre, Cam elyaf, Mika tozu, Elastomer, Kauçuk taban.

Bu çalışmada NR/SBR elastomer esaslı taban malzemelerinde geleneksel dolgu malzemelerinin yerine farklı dolgu maddeleri kullanılmıştır. Çalışmada karbon siyahının yanında, alternatif dolgu malzemesi olarak cam küre, cam elyafı, mika tozu, salpa tozu ve wollastonit kullanılmıştır. Bu dolgu malzemelerinin mekaniksel özelliklere etkileri ve maliyet analizi yapılmıştır. Çalışma sonucunda Klasik Formül, Formül A ve Formül B'nin diğer alternatif dolgu içeren numuneler ile karşılaştırması yapılmıştır.

Deneysel çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Endüstride yaygın olarak kullanılan Klasik Formül baz alınarak yapılan ilk çalışmada Doğal kauçuk (NR) oranını azaltarak stiren butadien sentetik kauçuğunun (SBR) oranı artırılmıştır. Elde edilen formülde ilave dolgu oranı % 8,9 alınmıştır. Formül A malzemesine sonradan % 8,15 oranında alternatif dolgu ayrı ayrı katılarak beş farklı formülasyon elde edilmiştir. Bu karışımların mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Deney sonuçları, wollastonit, mika tozu ve cam kürenin kauçuk karışımlarında karbon siyahı ile birlikte kullanıldığında mekaniksel özelliklerde belli bir iyileşmenin olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada aşınma miktarları ve kopma mukavemetleri istenen değerleri karşılamadığı görülerek ikinci aşama formülasyon çalışmasına geçilmiştir.

İkinci aşamadaki formülde toplam NR+SBR oranı % 44,6 olup SBR oranı artırılmıştır. İlave dolgu oranı % 5,15- 9,4-13,4 ve 17,2 alınmıştır. Cam elyaf ve salpa tozu hariç diğer dolgular kullanılarak yapılan bu ikinci çalışmada mekanik değerlerin hemen hemen tümünün olumlu etkilendiği ve standart değerler içinde yer aldığı görülmüştür. Mekanik değerlerin genelde iyi sonuç verdiği % 5,15 dolgulu malzemelerin uzama miktarında iyileşme görülmüştür. Elastomer esaslı taban malzemeleri için en uygun mekanik değerler baz alınarak yapılan maliyet analizine göre cam küre B1 CK1 ve B2 CK2, wollastonit dolgulu B1 W1 ve B2 W2 nin tercih edilmesinin uygun olacağı görülmüştür.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOME ADDITIVES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF NR/SBR ELASTOMER BASED SOLE MATERIALS

SUMMARY

Keywords: NR, SBR, Wollastonit, Glass Spheres, Glass fiber, Mica powder, Elastomers, Rubber sole.

In this field, in elastomer based sole materials, different fitting materials were used instead of traditional filling materials.

In this study, alternative filling materials beside carbon are used. Its mechanical properties and cost analysis were investigated. As the result, Classical Formula, types of A and B were compared with other alternative filling samples. Test study occurred into two steps. In widespread used material of the industry, Classic Formula, the rate of NR was reduced while SBR was increased. The rate of additional filling material was 8,9 %. Then, by adding alternative filling material 8,15 % into material type A, five different samples were produced. The mechanical properties of these composites were investigated. Test results showed that wollastonit, mica powder and glass ball are used with carbon black and this caused an improvement into mechanical features. In this step, due to weakness of resistance on breaking and corrosion, the second Formula study was applied. In the second phase of this study, the total ratio of NR/SBR is 44,6 % and SBR increased. Additional filling rates are 5,15- 9,4- 13,4 and 17,2 %. Almost all the mechanical properties of type B material were improved by the addition of filling materials, except for glass fiber and powder of leather board. Mechanical values were generally improved, elastic values of 5,15 % of filling materials were exhibited. According to the cost analysis for elastomered sole materials, glass ball samples (B1, CK1 and B2 CK2) and wollastonit filled samples (B1 W1 and B2 W2) are the most common effective materials with the best properties.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Doğal ve yapay kauçuk olarak anılan elastomerler kendilerine has üstün özellikleri nedeni ile geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Taşıt araçları başta olmak üzere endüstrinin her alanında kullanılırlar. Bu malzemelerden üretilen ürünün gerektirdiği özelliklere sahip olabilmesi için işleme sırasında çok sayıda ve değişik niteliğe sahip katkı ve dolgu maddeleri katılır. Elastomerde mekaniksel özellikleri artırıcı ve maliyeti düşürücü olarak bu katkı maddeleri önemli ölçüde bulunur. Günümüzde pek çok anorganik ve mineral malzeme dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Elastomerlerin kullanım alanlarından biride ayakkabıcılık sektörüdür. Ayakkabılar daha çok ayağı dış şartlardan koruma amaçlı olarak giyilir [1].

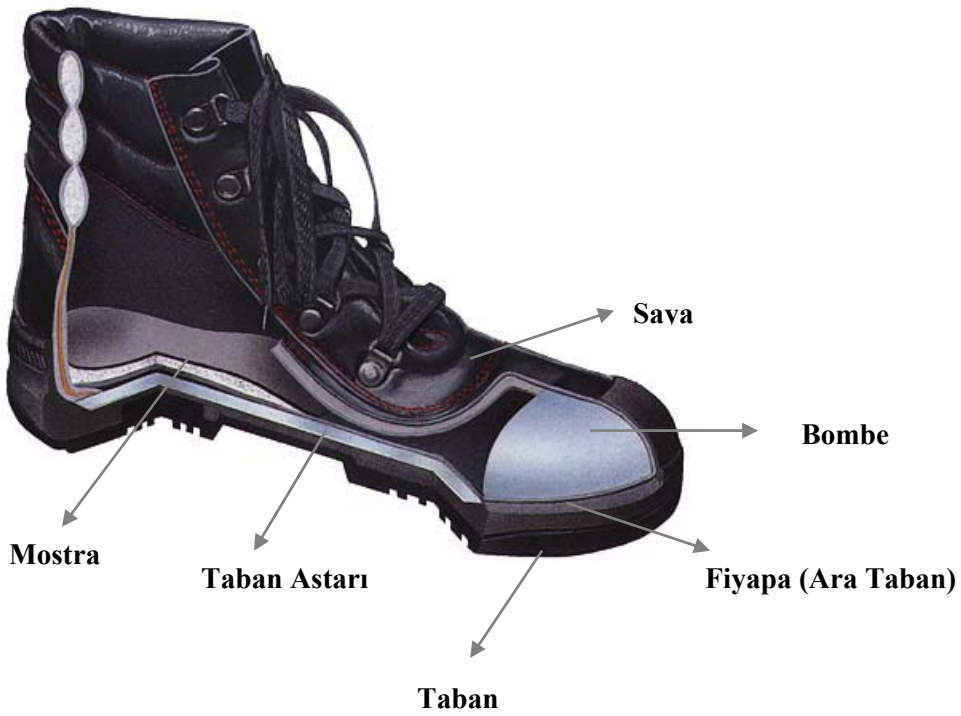
Ayakkabılar belli başlı iki parçadan oluşur. Bunlar, ayakkabının saya denilen üst kısmı ve yerle temas eden taban kısmıdır. Şekil 1. 1'de bir ayakkabıyı oluşturan parçaların kesiti görülmektedir.

Ayakkabının altını bir uçtan bir uca örten ve giyildiğinde zemin ile temas eden malzemelere, taban denir [2].

Taban malzemeleri, üretildikleri hammadde açısından üç gruba ayrılırlar bunlar; doğal maddeler, sentetik maddeler ve tekstil maddeleridir.

Bir ayakkabı tabanı genellikle; iç taban, ara taban ve dış taban olmak üzere üç bölümden oluşur. Bunlarda; iç tabana taban astarı, ara tabana fiyapa denmesine rağmen dış taban doğrudan doğruya taban olarak ifade edilir.

Yaklaşık son 50 yıllık bir süre içinde, ayakkabıcılıkta en fazla gelişme, dış taban malzemelerinde olmuştur. Son yıllara kadar kösele, taban olarak kullanılan en yaygın doğal malzeme idi. Günümüzde ise köselenin kullanımı azalmış olup, 2005 yılı verilerine göre köselenin taban olarak kullanılması, ayakkabı üretimi içindeki oranı % 5,9 (Şekil 1.2'de) dir. Bugün ayakkabı tabanları çoğunlukla sentetik malzemelerden ve elastomer esaslı malzemelerden (kauçuk) yapılmaktadır. Bunlara genellikle yapay taban malzemeleri denilmektedir. Tabandaki yapay malzemelerin artışı daha çok ekonomik bir olaydır.



Şekil 1.1. Ayakkabı Kesiti

Yapay taban yapımı 1940–1950 yılları arasında belirgin bir gelişme göstermiş olup, bu gelişme günümüzde halen hızla devam etmektedir. 1950’li yıllara kadar, taban malzemesinin gelişmesi Amerikanın öncülüğünde başlamış ve daha sonra Avrupalı taban yapımcıları, bu gelişmeye çok çabuk uyum sağlamışlardır. Avrupa kauçuk ve plastik taban üretimine hızlı geçiş yaparak hazır taban yapımı çok hızlı bir yayılma göstermiştir. Hazır kauçuk taban taleplerin artmasıyla kullanılır duruma geçmiştir. Son zamanlarda kauçuk kalıplama işlemlerinin gelişmesi kauçuk taban kullanımını da arttırmıştır. Vulkanize kalıplama tekniği kauçuk taban üretiminde oldukça önemli ilerleme sağlamıştır [3, 4].

Hazır taban yapımı geliştikçe, ökçeyi de kapsayan bir yapım şekline dönüşmüştür. Bu şekilde, ökçeli tabanlar, ayakkabı üretimini ucuzlatmakta ve böylece tabanlar sayaya kolay monte edilebilmektedir [5, 6].

Ayakkabı taban yapımında bir dönem yarı saydam tabanlar ayrıcalıklı yer tutmaktaydı. Bundan sonra artık PVC (polivinilklorür) polimerin taban çağı başlamıştır.

1960–1961 yıllarında, taban olarak enjeksiyon kalıplama yöntemi ile “PVC” malzemeler ortaya çıkmıştır. Bu yöntemde; taban sayaya, enjeksiyon kalıbı içinde kolaylıkla yapıştırılarak (PVC ile doldurularak) PVC tabanlı olarak üretilmiştir. Yapılan bu ayakkabılar daha ekonomik olmuştur. PVC enjeksiyon kalıplama yöntemi hızla gelişmiş, çabuk ve özürsüz ayakkabı yapımı, istekle aranan bir durum haline gelmiştir. PVC kalıplama yöntemi, üstün niteliklerinden ötürü, kauçuğun yerini alacak bir üretim yöntemi gibi görülmüştür [7,8].

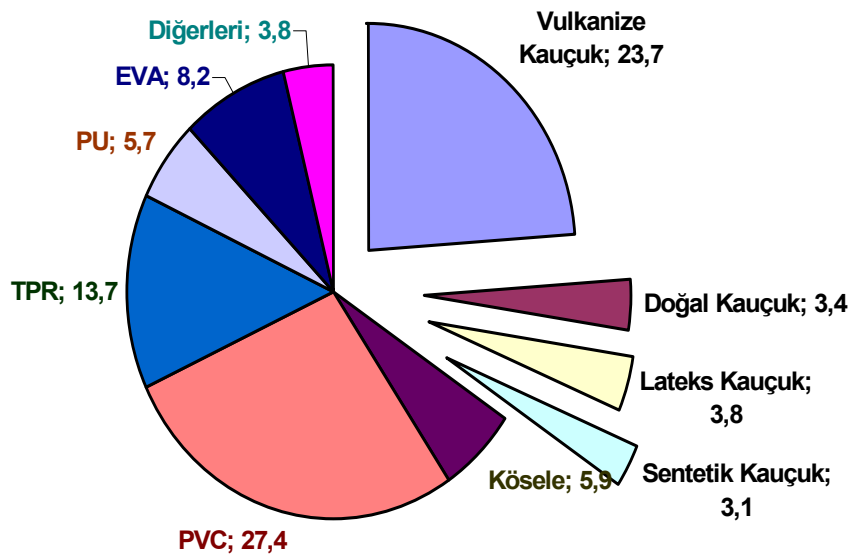
1970’li yıllarda ortaya çıkan poliüretan taban ile vulkanize kauçuk tabana, PVC’den sonra, tekrar savaş açılmıştır [9]. Poliüretandan özellikle ara tabana benzer “platform” şeklinde dolu taban yapımı gelişmiştir. Böyle tabanlı ayakkabılar, platformlu yapısından ötürü konforlu, moda yönünden ise güncel olmaktadır. Yalnız, poliüretan taban yapımı diğer polimer üretim yöntemlerden farklı olarak, özel bir teknik bilgi ve pahalı makine donanımı gerektirdiğinden 1970’li yıllarda umutla başlayan özel ara tabanlı (platformlu) poliüretan yapımı sınırlı bir üretim şeklinde kalmıştır.

Bu sıralarda, termoplastik ile tanışılmıştır. Pratikte bu tabana, kısaca “termo” taban (TR) denilmektedir. Bu yeni tabanlık malzeme; vulkanize kauçuk ile termoplastiklerin özelliklerini üzerinde toplayan kapsamlı, çok verimli bir tabanlık malzemesidir. Bu malzemedен, hazır taban yapılabildiği gibi, enjeksiyon yöntemi ile de ayakkabı yapımına da elverişlidir. Bu yapay taban malzemesine ayrıca bir vulkanizasyon işlemi gerekmektedir. Bundan başka, çok önemli teknik sorunlarla da karşılaşmıştır. Özellikle taban yapıştırımda sorunlar oluşmuştur. Günümüzde bu

sorunlar aşılmış olup, taban malzemesi olarak termotaban; vulkanize kauçuk ve PVC ile başı çekmektedir. 1975 yılından sonra, termoplastik kullanımı, PVC ve kauçuk kullanımını azaltacak şekilde gelişmiştir.

EVA (Etil-Vinil-Asetat) da hafif ve kullanışlı bir taban malzemesidir. Fakat ekonomik nedenlerden ötürü kullanımı sınırlıdır.

Günümüzde; müşteri istekleri, fiyat ve malzemelerin gelişimi gibi etkenler göz önünde bulundurularak kullanım yeri ve amacına göre çok farklı malzemeler taban imalatında kullanılmaktadır. Taban malzemelerinin yaklaşık olarak kullanım oranları Şekil 1.2’de görülmektedir. Görüleceği gibi kauçuk grubu en fazla kullanılan grubu teşkil etmektedir.



Şekil.1.2. Dünyadaki ayakkabı taban malzemelerinin kullanım yüzdeleri [6, 7, 8]

1.1. Tabanlardan Beklenen Özellikler

Ayakkabıları kullanım alanlarına göre çok farklı gruplara ayırmak mümkündür. Bu ayakkabılarda kullanılmak için tercih edilen taban malzemeleri Tablo 1.1’de görülmektedir [9].

Ayakkabı tabanlarından beklenen ve istenen bazı özellikler vardır. Tüketici istekleri, yapım kolaylığı, tasarım güzelliği, uygulama kolaylığı ve ucuzluk önemli belirgin taban özellikleridir. Bu özellikler içinde tüketici istekleri birinci sırada yer alır. Tabanlar için temel eğilim dayanıklılıktır. Tüketici güzel görünen tabanı seçer ve tabanın aşınmasını istemez. Hâlbuki marka güvencesi dışında, gözle seçilen tabanın nasıl aşınacağı ve dayanacağı önceden bilinmemektedir [8, 9].

Tablo. 1.1. Taban malzemelerinin ayakkabı çeşidine göre dağılımı [10, 11]

AYAKKABI ÇEŞİDİ	PVC	PU	TR	Kauçuk	Kösele	EVA	TPU	Neolit
İş Ayakkabıları	x			x			x	
Güvenlik Ayakkabıları	x	x		x			x	
Günlük Ayakkabılar	x	x	x					x
Botlar			x	x			x	
Bayan Ayakkabıları		x	x			x		x
Mantar Tip Ayakkabılar		x				x		
Özel Spor Ayakkabıları				x			x	
Salon Tipi Ayakkabılar					x			x
Orta ve Yüksek Kaliteli Ayk.					x			
Spor Ayakkabıları		x	x					
Asker ve Polis Ayakkabıları				x				
Sandaletler		x				x		
Terlikler		x				x		
Kimyasallara Dayanıklı Ayk.		x		x			x	
Ucuz Ayakkabılar	x							x
Kapalı Tip Ayakkabı	x		x	x				
Kışlık Ayakkabılar			x	x			x	

Kullanılan taban türlerini, şu faktörler etkilemektedir;

- Fantezi istekler,
- Yapım kolaylıkları (yapıma uygun olma),
- Ucuzluk,
- Dayanıklılık,
- Bulunma kolaylığı.

Bir taban malzemesinden beklen ortak özellikler şöyle sıralanabilir. Dayanıklılık, bükülebilme kabiliyeti, suya karşı direnç, hafiflik, kayma direnci, homojenliktir. Kuşkusuz ayakkabı tabanının sağlamlığı, yapımında kullanılan malzemenin cinsine ve kullanılacak ortam şartlarına bağlıdır.

Taban beğenisi, modelin türüne göre değişir. Örneğin, fantezi bir ayakkabı tabanı ile bir dağ ayakkabısının tabanı aynı güzellikte olmaz. Giyim esnasında tabanın saya ile aynı sürede eskimesi, günümüz ayakkabıcılığında önemli bir istektir [10,11].

Hafiflik ve rahatlık taban için aranan isteklerdendir. Tüketici hafif ve güzel görünümlü ayakkabı giymeyi ister.

Bükülebilirlik, tabandan istenen özelliklerden biridir. Esneme ve yürüme olayı, tabanın bükülmesi ile özdeşdir. Bükülmeyen, esnemeyen taban, ayaklara rahatlık vermez. Bükülebilirlik ve esneklik; taban yapımında kullanılan malzemenin cinsine, giyim ortamına (sıcaklık, kimyasal etkili yerler gibi), tabanın kalınlık ve desenine; kullanma yorgunluğu ile ilişkilidir. Kullanıcıdan geri dönen, özürü ayakkabı sorunlarının başında, taban kırılmaları ve yapışma hataları gelmektedir.

Tabandan istenen önemli özelliklerden birisi de kaymazlıktır. Kayan taban, kişiye kaza yaptırır. Halen ıslak veya kuru ortamlarda kaymayı önleyici bir taban bulunmamıştır. Örneğin, gemi personelleri sac zemin üzerinde hareket ettiğinden ve kaymaya müsait bir zemin oluşturduğundan giydiği ayakkabı tabanının, ıslak ortamda kayması hiç istenmez.

Ayakkabı tabanı; yerdeki ısıyı (sıcak ve soğuk) ve engebeleri yalıtılabilmeli, böyle etkileri ayağa geçirmemelidir. Ayak, ısı ve batma etkilerini duymamalıdır. Elektrikli ortamlarda (yüksek voltajlı) ise, tabanın yalıtım özelliği çok iyi olmalıdır. Ayrıca taban, kullanıldığı ortamlarda kimyasal maddelerden de etkilenmeyip, su geçirmemelidir.

Ayakkabı tabanlarında; kullanım yeri şartlarına göre farklı doğal ve sentetik malzemeler kullanılmaktadır. Taban malzemelerin kullanım oranları arasında kauçuk esaslı malzemelerinin oranı yaklaşık % 34 dür [6, 7, 8]. Kauçuk esaslı taban malzemelerinin diğer taban malzemelerine göre yağlara, ısıya ve kimyasallara karşı aşınma ve deformasyon dayanımları iyidir. Elektrik geçirgenliği özelliğinden dolayı statik elektriği vücuttan atmaya elverişli, kaymazlık özelliğine sahiptir. 200 ile 250 °C sıcak ortamlara dayanıklıdır. İlave katkıları ile anti statiklik özelliği verilebilir. Özellikle iş ve günlük ayakkabılarda, botlarda ve kışlık ayakkabılarda elastomer esaslı kauçuk tabanların yoğun olarak kullanılması ve ayakkabı tüketimindeki artış bu çalışmanın ortaya çıkmasında önemli rol oynamıştır.

Ayakkabı tabanlarına gerek mekaniksel özelliklerini artırıcı gerekse maliyeti azaltmak maksatlı ve proses işlemlerini kolaylaştırmak için dolgu malzemeleri kullanılmaktadır.

Genellikle elastomer kauçuk esaslı tabanlarda dolgu olarak karbon siyahı, silika, kalsiyum karbonat, kaolin, barit, talk, magnezyum karbonat, alüminyum hidroksil vb. malzemeler kullanılmaktadır [12]. Bunlardan farklı olarak yapılan akademik çalışmalarda ahşap talaşı, mika tozu, pirinç kabuğu tozu, asbest, alüminyum tozu, hindistancevizi lifleri, kırpıntı kâğıt, kırpıntı bez gibi malzemelerinde kullanıldığı görülmektedir. Bunlara örnek olarak şu çalışmaları verebiliriz.

Savran [13,14], doğal kauçuklarda özellikle yırtılma ve aşınma dayanımını artırmak için dolgu malzemesi olarak ince taneli karbon siyahlarının önemli etkileri olduğunu belirtmiştir.

Savaşçı ve arkadaşları [15], elastomerlerde dolgu maddelerinin kullanılmasında aranan özellikler için bükülebilme özelliğini, kopma dayanımını ve sertliğin artması gerektiğini, malzeme maliyetini azaltması gerektiğini ifade etmişlerdir.

Timings ve arkadaşları [16], elastomer malzemelerde; cam dolgu malzemelerinin iyi elektrik iletimi sağladığını, ahşap tozunun maliyeti düşürdüğünü, alüminyum

tozunun mekanik dayanımı artırdığını, kırpıntı kâğıt ve bezin elektrik yalıtımı sağladığını belirtmiştir.

Jolene ve arkadaşları [17], ayakkabı tabanı malzemelerindeki mineral dolguların reolojik davranışları ile ilgili çalışmasında SBS blok kopolimerinde (CaCO_3) kalsiyum karbonat yerine % 10 mika tozu veya % 10 cam küre kullanarak malzemenin mekaniksel özelliklerindeki değişimi incelemiştir. En iyi kopma dayanımını 5,8 MPa ile cam küre dolgulu karışımın verdiğini, kalsiyumkarbonat (CaCO_3) dolgulu karışımında 5,46 MPa, mika tozu dolgulu karışımında ise 5,41 MPa bulduklarını ifade etmektedirler. Kopma uzaması deneylerinde ise cam küre dolgulu karışımında 630, kalsiyumkarbonat dolgulu karışımında 685, mika tozu dolgulu karışımında ise 650 değerlerini tespit ettiklerini söylemektedirler. Elden edilen SBS kopolimer karışımlarının sertlikleri her üç malzeme içinde 62 Shore A olarak tespit ettiklerini, aşınma miktarları sırası ile cam küre dolgulu malzemede 273 mm^3 , CaCO_3 dolgulu malzemede 307 mm^3 , mika tozu dolgulu karışımında ise 378 mm^3 bulunduğunu belirtmektedirler. Yırtılma dayanımları ise cam küre dolgulu formülde 25 N/m, CaCO_3 dolgulu karışımında 23 N/m, mika tozu dolgulu karışımında ise 24 N/m bulunduğunu ifade etmektedirler. Silis, mika tozu ve kalsiyum karbonattan daha pahalı olduğundan kullanımının ekonomik olmayacağını mika tozunun ise iyi bir alternatif dolgu olduğunu bildirmişlerdir.

Siriwardena ve arkadaşları [18], poliprobilen/etilen-propilen-dien terpolimer/ beyaz pirinç kabuğu tozu termoplastik elastomer üçlü karışımların üzerinde çalışmışlar. PP/EPDM/Beyaz pirinç kabuğu kauçukta ürün deformasyonunu azalttığı tespit etmişlerdir. Bunun yanında malzeme viskozitesini ve erime viskozitesini artırdığını % 4 lük bir dolgu karışımında düzgün yüzeyler elde edildiğini bildirmişlerdir.

Oksman ve arkadaşları [19], 420 nanometre tane büyüklüğüne sahip ahşap tozu ve polipropilen (PP) bileşiklerinin yapısı ve mekanik özellikleri üzerinde çalışarak bükülebilme kabiliyetini olumsuz etkilediğini söylemektedirler. Ahşap tozunun malzeme fiyatı düşürdüğünü, polipropilen malzeme karışımının kopma dayanımını artırdığını ve % uzama kabiliyetini ise düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Aynı bileşiklerde elastikiyet modülünün de % 70'e kadar arttığını belirlemişlerdir.

Ichazo ve arkadaşları [20], ahşap tozunun NR bileşiklerinde reolojik, mekaniksel ve yaşlanma üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çıkan değerleri karbon siyahı değerleri ile karşılaştırmışlardır. Çalışmada NR'de dolgu malzemesi olarak % 15–30 ahşap tozu kullanılmıştır. Tane büyüklüğü 250–300 µm olan malzemelerin yaşlandırma özelliklerini bozmadığı kopma dayanımını ise artırdığı, ahşap tozunun NR bileşiklerinde yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Egwailhide ve arkadaşları [21], doğal vulkanize kauçukta dolgu malzemesi olarak karbon siyahına ilave olarak hindistancevizi liflerini kullanmışlardır. Elde edilen malzemenin şişme, mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Malzeme yüzeyi etkilerine göre hindistancevizi liflerinin nem, kül ve PH değerleri karakterize edilmiştir. Mekanik özelliklerin istenen şişme özelliklerinden daha iyi çıktığı bildirilmiştir. Hindistancevizi lifli dolgulu malzemelerde burulma dayanımı ve malzemenin ısı karşısında işlenme özelliğinin daha iyi çıktığını ifade etmektedirler. Ayrıca hindistancevizi lifli dolgu vulkanize kauçuğun sertliğini arttırdığı, sürtünme aşınması ve esneme direncinin önemsenmeyecek derecede düştüğü, şişme direnci NR dolgu malzeme miktarına bağlı olarak değiştiği bildirilmiştir. Dolgular NR kauçuğunun çapraz bağlarını güçlendirmiştir. Güçlendirme etkileri bir miktar düşse de karbon siyahına ilave olarak alternatif bir dolgu olabileceği belirtilmiştir.

Sumaila ve arkadaşları [22], poliüretan malzemeye % 2 ile 10 arasında yerfistiği kabuğu tozu (odun selülozu) ilave ederek çekme, basma ve darbe dayanımı değerlerini incelemişlerdir. Dolgu miktarı artıkça çekme dayanımının arttığını söylemektedirler. Dolgu malzemesinin ise darbe dayanımı üzerinde olumsuz bir etki yaptığını söylemektedirler. Dolgu miktarı artıkça darbe dayanımında bir düşme gözlemişlerdir. Basma dayanımında ise en iyi durum % 4 dolgulu malzemenin verdiğini en kötü sonucu ise % 8 dolgulu malzemenin verdiğini ifade etmektedirler. Sonuç olarak poliüretan içinde dolgu malzemesi olarak kullanılabileceğini söylemektedirler.

Bu çalışmada endüstride yoğun olarak kullanılan elastomer esaslı taban malzemesi karışımı (formülü) dikkate alınarak alternatif dolgu malzemelerinin taban üzerindeki etkileri incelenmiş, taban malzemelerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetinin düşürülmesine yönelik yeni bir karışımın elde edilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada yeni ve özgün formüller üzerinde çalışılmıştır.

Dolgu olarak kullanılan bazı maddeler elastomerle kimyasal bağ oluşturmaktadır. Buna karbon siyahının elastomerde reaksiyonları vasıtası ile çapraz bağ oluşturması örnek verilebilir. Diğer dolgu maddesi tanecikleri, elastomer molekül zincirleri arasına dağılırlar. Bu yapı elastomerde düşük deformasyon ve yüksek mukavemet, malzemeye kompozit özelliği vermektedir.

Yapılan çalışmada NR, SBR kauçuk tabanlarda henüz denenmemiş olan ancak seramik, termoplastik ve boya gibi sektörlerde dolgu olarak kullanılan salpa tozu, cam elyaf, cam küre, mika tozu ve wollastonit malzemeleri ilk defa olarak kullanılmıştır. Bu dolgular karışıma farklı oranlarda katılarak mekaniksel özelliklere etkileri incelenmiştir.

Salpa tozu kösele malzemelerin artık parçalarından elde edilmektedir. Bol bulunması, düşük yoğunluklu bir malzeme olması ve ekonomik bir dolgu olacağı düşünüldükçe tercih edilmiştir.

Plastiklerin takviyesinde cam elyaf çekme, basma dayanımı ve elastiklik artırdığı, ısıl genleşme ve kalıpta çekmeyi azalttığı, bükülebilme sıcaklığını ise artırdığı için kullanılmıştır.

Cam küreler; termoplastik malzemelerde çekme ve basma dayanımını, elastikiyeti ve kimyasal direnci artırmak gayesi ile kullanılır. Ayrıca maliyeti düşürür ve kalıpta çekmeyi azaltıcı özelliğe sahiptir.

Her türlü boya çeşidine karıştırılarak kullanılan cam küreler farklı kullanım amaçlarına göre değişik ebat ve türde üretimi söz konusudur. Boyalara katılarak

kullanılan cam kürecik karanlıkta veya görüş mesafesinin kısa olduğu durumlarda ışık yansımaları sayesinde görüşü ve ilgiyi arttırmaktadır.

Mika tozu; polimerlerde ve termoplastiklerde elastik modülünü, elektrik ve kimyasal direncini, ısı kararlılığını ve ekstrüzyon hızını artırır. Kalıpta çekme ve ısıl genişlemeyi azaltır ve maliyeti düşürür. Mika tozunun kullanımı; yalıtkanlığı, saydamlığı ve ince levhalara ayrılabilmesi gibi niteliklerine bağlı olarak elektronik, plastik-boya ve kâğıt sanayiinde, yapı malzemeleri üretiminde, sondajcılıkta ve duvar kâğıdı imalatında görülmektedir.

Wollastonit; polimer ve termoplastik malzemelerde elastiklik modülü, bükülme sıcaklığını, ısı iletkenliğini, elektrik direncini, kimyasal direnci ve ısı kararlılığını artırdığı için kullanılmaktadır. Kalıpta çekmeyi ve maliyeti de düşürmektedir. Ayrıca yer ve duvar karoları, tek pişirimli fayans imali, elektrik izolatörleri, porselen, sır, emaye, mineral elyaf, beyaz boya ve abrasiv disk imalinde kullanılmaktadır.

Çalışmada taban malzemesi olarak NR/SBR kauçuklar 46/54, 28/72, 27/73 ve 25/75 oranlarında karıştırılmıştır. Dolgu malzemeleri olarak karbon siyahının yanında cam küre, cam elyaf, wollastonit, mika tozu ve salpa tozu kullanılarak taban malzemeleri için aranan özelliklerden; her malzeme için ayrı ayrı yoğunluk, sertlik, aşınma miktarı, kopma dayanımı, % uzama miktarı ve yırtılma dayanımı gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca dolgu malzemelerinin taban birim maliyetindeki etkileri de belirlenmiştir.

Beş bölümden oluşan bu çalışmanın birinci bölümünde ayakkabı ve taban hakkında genel bilgiler verilerek bu alandaki yapılmış akademik çalışmalardan bahsedilmiştir

İkinci bölümde; ayakkabı tabanları ve ayakkabı tabanlarında aranan özellikler, taban yapımında kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilmiştir. Genel olarak kauçuk çeşitleri ve molekül yapıları ve kullanım yerleri, karışım hazırlama ve vulkanizasyon hakkında bilgiler verilmiştir.

Üçüncü bölümde; malzemeleri hazırlamada ve test etmede kullanılan makine test cihazları, çalışma prensipleri ve ayakkabı tabanlarına uygulanan deneysel çalışmalar anlatılmıştır.

Dördüncü bölümde; yapılan deneysel çalışmalar ve deney sonuçları tablolar ve grafikler halinde verilerek izahta bulunulmuştur.

Sonuçların değerlendirilmesi; yapılan çalışmalar hakkında tartışma ve öneriler ve benzer çalışmalara atıflar beşinci bölümde ele alınmıştır.

BÖLÜM 2. TABANLARDA KULLANILAN KAÜÇUKLAR VE ELASTOMERLER

2. 1. Belli Başı Taban Malzemeleri

Taban malzemelerini üretildikleri maddelere göre farklı kategorilere göre sınıflandırmak mümkündür. Genel olarak taban malzemeleri doğal ve sentetik taban malzemeleri diye iki gruba ayrılır.

2. 1. 1. Doğal malzemeler

Doğal taban oluşturan esas maddeler kendi aralarında kösele, tekstil taban malzemeleri ve doğal kauçuk olarak üç gruba ayrılır.

2. 1. 1. 1. Kösele

Kösele ayakkabı sanayi'nde en eski ve önemli taban maddesidir. Geçmişte üretilen tüm ayakkabıların tabanı köseleden yapılmaktaydı. Ancak 1950'li yıllardan itibaren kösele yerini sentetik taban malzemelerine bırakmaya başlamıştır. Günümüzde kösele kaliteli, fantezi ayakkabıların ve terliklerin tabanlarında kullanılmaktadır.

Kösele, büyük baş hayvan ham derilerinin tabaklanmasıyla elde edilen 2,5–10,0 mm kalınlığında sert, yoğun yapılı mamul deridir. Köselenin de boyun, etek, bacak, sırt bölümleri vardır. Köselelerin en değerli ve dayanıklı kısmı sırttır.

Kösele balyalar halinde bağlanmış olarak kilo ile satılır. Bir balya kösele kalınlığına bağlı olarak 50 ile 100 kg kadardır. Zenne ayakkabılarda ve terliklerde ince kösele kullanılırken merdane ayakkabılarda kalın kösele tercih edilir.

2. 1. 1. 2. Doğal kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, ilk defa Latince ismi kaynağı Hevea brasiliensis olan bir tür ağacın gövdesinden elde edilmiştir. Apocyanacea ve Eu-horbiocea familyasından tropikal bitkilerin kabuklarında yapılan yarıklardan akan ve lateks ismi verilen özsuynunun asitler, ısı v.b. yollarla pıhtılaştırılması suretiyle oluşur. Lateks, ağaç kabuğunun özel bıçakla çizilip özel kapta toplanması ile elde edilir. Çizilen ağaç normal şartlarda 4 saat kadar lateks akıtır. Toplanan latekse koruyucu katılarak akışkan kalması sağlanır. Üretimin % 80 lik kısmı bu latekstir. % 20 kadarı ise ertesi güne kadar akar ve pıhtılaşır. Günümüzde birçok doğal kauçuk türleri vardır [22, 23]. Şekil 2.1’de çizilmiş olan kauçuk ağacından lateks akıtılması işlemi görülmektedir.



Şekil 2.1. Kauçuk ağacından lateks elde etmek

2. 1. 2. Tekstil esash taban malzemeleri

Tekstil taban esas maddesi jüttür. Jüt yüksekliği 2–4 metreyi bulan başlıca Hindistan’da yetişen sıcak ve rutubetli iklim isteyen yıllık bir bitkidir.

Köklerine yakın yerlerden kesilen bitki, yaprak ve tohumlarından ayrıldıktan sonra ketende olduğu gibi işlenir.

Jüt kesildiği zaman beyaz veya hafif renklidir. Zamanla hava, güneş ve rutubetin etkisi altında koyu bir renk alır. Renkler kaliteyi etkiler.

Jütün normal nem oranı % 13,75 dir. Kuru yerlerde % 7 olan nem oranı rutubetli yerlerde % 24'e kadar çıkabilir. Jüt çoğunlukla çuval, kanaviçe gibi maddelerin yapımında kullanılır.

Jüt, kauçuk ya da plastik maddeler ile birlikte hazır taban yapılarak taban montajında kullanılır. Bu tür tabanlar espadril olarak isimlendirilen yaz türü hafif ayakkabıların tabanlarında kullanılır.

Jüt tabanların yapımında, dokunmuş haldeki jüt alüminyum taban kalıplarına uygun biçimde kesilir. Kalıba yerleştirilen jütün üstüne kauçuk ya da plastik enjekte edilerek hazır taban oluşturulur.

2. 1. 3. Sentetik taban malzemeleri

Taban yapımında kullanılan belli başlı sentetik maddeler, neolit, yapay kauçuklar, PVC, EVA, PU (poliüretan) ve termoplastiklerdir. Sentetik maddelerin ayakkabı tabanında kullanılışı üç şekilde olur [24].

1. Sentetik taban malzemeleri plaka halindedir. Kauçuk ve neolit gibi. Ayakkabı üreten işletmede bu malzemeye tabanın şekli verilir.
2. Sentetik maddeye taban şekli verilmiştir. Örneğin; PVC ve termoplastik hazır tabanlar.
3. Granül haldeki sentetik madde (PVC ya da termoplastik), ipli monte veya atom monte yöntemleri ile enjeksiyon makinesindeki alüminyum kalıba takılı sayanın tabanına enjekte edilerek taban oluşturulur.

Taban yapımında kullanılan sentetik malzemeleri kauçuk dışı sentetik malzemeler ve de sentetik kauçuk taban malzemeleri diye gruplandırabiliriz.

2. 1. 4. Kauçuk dışı sentetik taban malzemeleri

2. 1. 4. 1. Neolit

Neolit; kauçuğun aktif olmayan dolgularla yüksek oranda karıştırılması ile elde edilir. Ayakkabı taban üreticilerinin "suni kösele" olarak ta isimlendirdikleri neolit köpüklü bir maddedir. Plaka halinde üretilir. Kuvvetli kompaksiyon preslerde levha haline getirilir. Sertliği 90-95 Shore A dır. Suni köseleler çeşitli kalınlıklarda ve doğal kösele renginde üretilmektedir. Son yıllarda kahverengi neolitler de piyasaya çıkarılmıştır. Düşük kaliteli ayakkabılar ile parmak arası sandalet ayakkabılarda tüketilir.

2. 1. 4. 2. Polivinil klorür (PVC)

Ayakkabı endüstrisinde PVC termoplastik formunda kullanılır. Kömür veya petrolden gelen vinil klorid monomer gazının polimerizasyonu ile elde edilir. Bu polimer sert, reçineli, renksiz, 170–180 °C de eriyen katı bir maddedir.

Ayakkabı endüstrisi için kullanılabilir, esnek, ısıya dayanıklı bir malzeme olabilmesi için diğer malzemelerle bileşim haline getirilmesi gerekmektedir.

PVC polimer reçinesi kalıplanma sıcaklığında ısıtıldığında göreceli olarak kararsız bir yapıya sahiptir. PVC, işleme esnasında zararlı bir madde olan HCl salgılamaktadır. Bu nedenle ortamın havalandırılmasına dikkat edilmelidir.[7, 25].

Bileşimde esneme ve kararlılığa yardımcı olmak ve sonraki aşama olan kalıplama operasyonunu kolaylaştırmak için proses yardımcıları ve yağlayıcı maddeler ilave edilir. Eğer hücresel bir ürün isteniyorsa uçurucu maddeler kapsayabilir ve bazen bu farklı özelliği vermek üzere Nitril kauçuk veya poliüretan gibi polimerler ilave edilir.

Esnekliği elde etmek üzere plastikleştiriciler ilave edilmelidir. Plastikleştiriciler, berrak, hızlı bir şekilde buharlaşmayan yüksek kaynama noktasına sahip renksiz sıvılardır ve PVC tarafından absorbe edilir. PVC polimer zincirleri arasında yağlayıcı madde gibi rol oynarlar, birbirleri üzerinde kayarak malzemenin esneme ve bükülmesine olanak sağlarlar [25].

Stabilizörler, malzemenin bozulmasını durduran ve PVC ile bileşimi hazırlandığında, işlendiğinde ve kalıplandığında hidroklorikasit (HCl) veren hem sıvı hem de katı halde bulunabilen kimyasallardır.

Son proses hazır tabanları (ayakkabı tabanına direkt kalıplama) oluşturmak için granül haldeki PVC polimeri karıştırılır. Bu proses basit olarak granülleri eritir ve sıcak eriyik PVC'yi istenen kalıba geçirir. Kalıptaki malzemeler soğur, katılaştır ve erimeksizin kalıcı olarak kalıbın şeklini alır.

Ayakkabı sanayinde termoplastik kauçuk tabanların kullanıldığı ayakkabılarda PVC'den üretilmiş tabanlar da kullanılabilir. PVC tabanlar sert, dolayısıyla çabuk aşındığı, kırıldığı için düşük kaliteli malzemedir. Ucuz ve düşük kaliteli ayakkabılarda tercih edilir.

2. 1. 4. 3. Poliüretan (PU)

Poliüretan taban malzemeleri "Reaksiyon Kalıplama" olarak adlandırılan kalıplama prosesi ile şekillenir. Bu bir çeşit polimerizasyon prosesi, bileşim ve kalıplama prosesidir.

Poliüretan bir taban gerekli kimyasal içeriğin sıvı formda (veya ısı ile sıvı hale getirilen formda) bir karıştırma odasının içerisine gönderilmesi, karıştırılması ve bir kalıp içerisine transferi ile yapılır. Poliüretan karışımı henüz kalıp içerisinde iken sıvı bir poliüretan oluşturmak için reaksiyona girer. Reaksiyon süresince gaz üretilir ve bu gaz oluşumu varsayılan hücresel yapıya sahip poliüretanı oluşturur [26].

Poliüretan taban malzemesinin temel kimyasal içeriği bir polihidroksil bileşiği ve biride izosiyanattır. Bu iki kimyasal birlikte reaksiyona girerler ve polimer zincir yapısını oluştururlar. Çapraz bağ yapıcı maddeler, katalizörler (kauçukta kullanılan hızlandırıcılar gibi), silikon, bir uçurucu madde ve gerekli ise pigment ilave maddelerdir [27].

Bu temel maddelerin tamamı yüksek derecede reaktif maddelerdir ve reaksiyon ve kalıplama dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Çalışabilir bir sistem için kimyasal tedarikçi bu kimyasalları yönetilebilir formda üretir. İki sıvı kimyasal bunların birbirleri ile kombine edilmesi ile hazırlanır. Böylelikle kimyasallar nakliyat ve depo şartlarında kararlı bir şekilde kalır. Tabanları üretmek için iki kimyasal birbirleri ile karıştırılır ve doğru oranlarda enjekte edilir veya kalıp içerisine dökülür. Ölçüm, karıştırma ve kalıplama makinesinin içerisinde yapılır. Bu iki kimyasal reçine ve sertleştirici olarak adlandırılır [28].

Poliüretan reaksiyon kalıplama prosesinde polihidroksil bileşiğinin tipi temel kimyasal belkemiği ve kullanımda ve prosesin belirlediği sonuç poliüretanın hücreli yapışım oluşturur. İki temel polihidroksil bileşiği poliester ve polieterdir [29].

Köpüklü, hafif tabanların üretiminde kullanılır. Kalın, tank ökçeli terlik ve sandalet tabanlarında poliüretan tercih edilir. Hafif olmaları, iyi aşınma direnci, iyi esneme direnci poliüretan tabanların diğer taban malzemelerine göre üstünlükleridir [30, 31].

2. 1. 4. 4. Etilen vinil asetat (EVA)

Bu malzeme etilen ve vinil asetatın kopolimerizasyonu ile üretilir. Taban için hem termoplastik hem de çapraz bağlanmış formda kullanılır. Kopolimerin vinil asetat kısmı polietilenden daha yumuşak ve daha kauçuğumsudur.

EVA, dayanıklılığa, esnekliğe ve hafifliğe sahip olan ve PVC için kullanılan kalıplama yöntemi ile aynı şekilde kalıplanan bir taban malzemesidir. Buna rağmen, EVA vulkanize kauçuk gibi çapraz bağlanabilir, bileşik halinde genişletilebilir, işlenebilir ve kalıplanabilir. Doğal ve sentetik kauçuktan daha pahalı olduğu için, EVA'nın pişmiş formu yalnızca mikro hücreli malzeme olarak üretilir. Başlangıçtaki düşük yoğunluğu, işleme ve kalıplama kolaylığı, görünüm ve tutum özellikleri ham EVA polimerinin başlangıçtaki yüksek fiyatını karşılayabilir [32].

Katı formundaki gibi, hücreli yapıda sunulan termoplastik çeşidi dikkate değer bir şekilde karışıklığa neden olmaktadır.

Ayakkabı üretimi için, çapraz bağlı mikro hücreli çeşidi yalnızca tabaka veya hazır taban şeklindedir.

Termoplastik çeşidi granül veya kalıplanmış taban olarak üretilebilir. Böylelikle karışıklık yaşanmaz.

Başlangıçta, katı termoplastik EVA ve PVC'ye rakip olmuştur. Çünkü EVA düşük sıcaklıklarda esneme özelliklerine sahiptir. Bununla birlikte, yakın zamandaki deneyimler, EVA'nın PVC'de olduğu gibi uygulama çeşitliliği eksikliğine neden olduğunu göstermiştir. Ayrıca aşınma direnci zayıftır. Plaj terliği imalatında kullanılır. Gözenekli yapısından dolayı su emmesi bir dezavantajdır.

2. 1. 4. 5. Polistiren

Polistiren, moda olan sert, katı dişli tabanlar dışında kullanılmaz. HEPS, bütün tabanı kaplamak için kullanılabilir. Bununla birlikte ince bir taban ve ökçe kapağı tutturulur. Bel bölgesinde kırılma hatası meydana gelebilir. Katı tabanlar için polipropilen, ABS, katı poliüretan ve tahta kullanılır [33].

2. 1. 4. 6. Polietilen

Taban malzemesi olarak kullanılmamasına rağmen polietilenin büyük çoğunluğu düşük yoğunluktadır ve ekonomik olmasından dolayı ayakkabıcılıkta iki farklı alanda kullanılır. Bu alanların ilki ökçe kapağı yapısıdır. Kösele ve deri plakanın yerini alan tek parça polietilen kalıplama orijinal olarak bu amaç için kullanılır. Ayrıca ökçe dolguları kalıplanmış birimler ve taban kalıplama türleri için malzemenin kullanımını azaltmak için kullanılır. Ökçe alanını desteklemek, bozulmaya engel olmak için faydalıdır.

2. 1. 4. 7. Polipropilen ve monomer reçineler

Bu tip malzemeler çok sert ve katı olduğu için taban malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaz. Bununla birlikte bu malzemeler bayan ökçe ve ökçe kapaklarında kullanılır. Diğer kullanım alanları futbol, basketbol ve kayak botları spor ayakkabı tabanlarıdır [34].

2. 1. 5.Taban yapımında kullanılan sentetik kauçuklar

Doğal kauçuğun elde edilmesi ve işlenmesi çok pahalı olduğundan ve üretilen miktar talebi karşılayamadığından, araştırmacılar bu maddenin benzerini yapmaya zorlanmıştır. Tabanlar her ne kadar kauçuk, PVC, poliüretan olarak anılsalar da mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için ve maliyeti düşürmek için dolgular kullanılır. Kauçuk tabanlar bir kauçuk çeşidinden oluşabileceği gibi birden çok kauçuğun bir araya gelmesi ile de üretilebilir [23].

Taban imalinde tek başına ya da başka bir kauçukla beraber kullanılan belli başlı sentetik kauçuk çeşitleri şunlardır

BR: Butadien Kauçuklar

SBR: Stiren–Butadien Kauçuklar

IR: İsoopren Kauçuklar

IIR: Butil Kauçuklar

NBR: Akrilonitril-Butadien Kauçuğu

AU: Poliüretan Kauçuklar

TPE: Termoplastik Elastomerler

SBS: Stiren Butadien Stiren Kauçuklar (Termokauçuklar)

2. 2. Kauçuğun Kısa Tarihçesi

Kristof Kolomb büyük bir olasılıkla kauçuğu elinde tutan ilk beyazdı. Kristof Kolomb 1493–1496 tarihleri arasında Amerika kıtasına yaptığı ikinci yolculuk sırasında Haiti adasındaki yerlilerin elastik reçineden yapılmış bir toplu

oynadıklarını görmüştür. Maya Medeniyeti ile ilgili araştırmalar bu oyunun 11. yy'a dayandığını gösterir. Juan de Torquemada 1615'de yayınlanan eserinde Meksika yerlilerinin Ule isimli ağacın lateksinden Ulei isimli su geçirmez bir malzeme ürettiklerini yazmaktadır [12,13].

18. yy.ın ortalarında Fransız Bilimler Akademisi üyesi Charles de Condamine, Peru'da ilgisini çeken, yerlilerin ağlayan ağaç anlamında "caa-o-chu" denilen ağaçtan elde edilen koyu renkli ve reçineye benzer madde Avrupa'ya gönderilir. Bu malzeme önceleri oyuncak top, hortum, ayakkabı, kurşun kalem ve mürekkep silgisi, su geçirmez kumaş üretiminde kullanıldı. 1819 yılında Hancock mastikasyonu, 1839 yılında Goodyear ve 1840 yılında yine Hancock vulkanizasyonu bulmuştur. Thomson 1845'te hava yastığını ve Dunlop 1898'de hava ile şişen ilk bisiklet lastiğini yaparak kauçuğa yeni uygulama sahaları açtı. Kauçuk talebinin artması ile İngilizler 19.yy'ın ikinci yarısından itibaren kauçuk bitkilerinin Güney Afrika'da ve Asya'da yetiştirilmesi denediler. Hevea Brasiliens bitkisinden çok olumlu sonuçlar alınmasıyla, 19. yy. sonları ve 20. yy. başlarından itibaren o bölgelere tamamen yayılarak yetiştirildi. Talebin artması diğer yandan kauçuğun sentetik olarak elde edilmesi çalışmalarına hız verilmesine yol açmıştır [14].

1884 de Tilden terebentin yağından isopren, 1900'de Kondakow 2-3 dimetilbutadienin uzun süre bekletildiği zaman polimer bir madde haline geldiğini gözlemlemiştir. 1910 yılında Strange ve Matthews butadieni polimerize edip ilk patenti olarak günde 1-2 kg kauçuk üretimine başlamışlardır [35].

Sentetik kauçukların esas gelişimi 1930'lu yıllarda olmuştur. Almanya'da butadienden kauçukları ve CK3 adıyla ilk karbon siyahını üretildi. Amerikalılar birkaç sene sonra kanal siyahını imal ettiler. Almanya'da Thiokol firması polisulfit'i imal ederek yağa dayanıklı ilk malzemeyi üretti. Klorlu kauçuklar ile ilgili ilk patent 1931'de Fransa'da verildi. 1935'de I.G. Farbenindustrie ilk NBR Perbunanı üretti. 1931'de Fransa'da bulunan Neopren Dupont tarafından kırk yıl sonra 1970 başlarında piyasaya çıkarıldı [22, 23].

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

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

Sentetik kauçuk üretiminde devrim, soğuk polimerizasyonla oldu. 1948'de butadien ve stiren +5 -10 ve hatta daha düşük derecelerde kopolimerize edildiler. Dupont firması 1952'de Hypalon üretmeye başladı [36].

1951'de Ziegler Almanya'da yeni bir katalizör cinsi buldu. İtalya'da Natta buna ilavelerde bulundu ve her ikisinin bu buluşu sayesinde, 1962 yılında EPDM kauçuklar üretildi. Bu buluş 1963 yılında bu iki bilim adamına Nobel Ödülü getirdi [37,38].

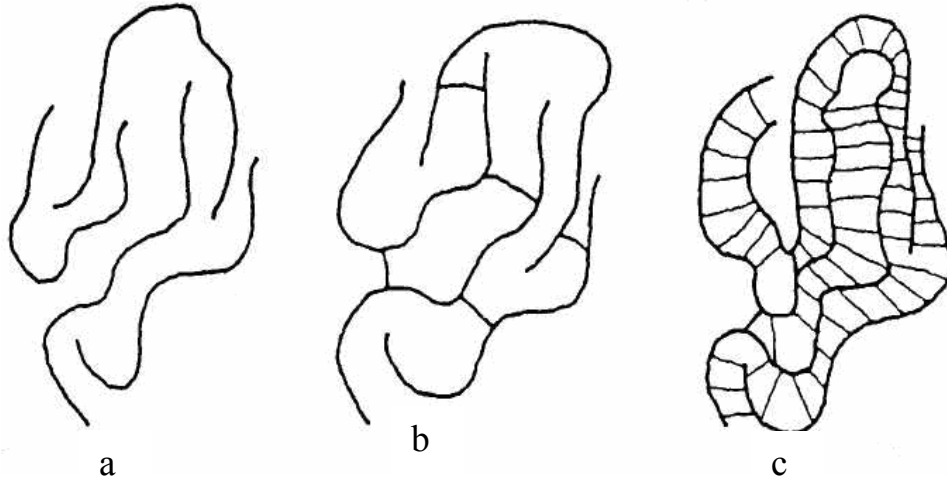
1970'li yıllardan sonra ise, silikon kauçuk, epiklorohidrin, poliüretanlar, florlu elastomerler kullanılmaya başlandı.

2. 3. Kauçuk ve Elastomer Kavramı

Kauçuklar oda sıcaklığında amorf, ortam sıcaklığından daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olan ve seyrek çapraz bağlanabilerek elastomer haline dönüşebilen polimer maddelerdir. Kauçuklar karmaşık halde duran molekül zincirlerinin uzatılabilir özellikleri nedeniyle, oda sıcaklığında önemli bir kauçuk elastikliğine sahiptirler. Ancak sıcaklık arttıkça, malzemenin akışkanlığı artar ve giderek termoplastik davranış gösterirler [21].

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. Şekil 2.2’de polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu görülmektedir [23,39]. Elastomerler, gerilme uygulandığında rasgele dolanmış uzun molekül zincirlerinden oluşan yapılarından dolayı, % 500–1000 mertebelerinde şekil değiştirirler, gerilme kalktığında ise ilk boyutlarına dönebilirler.

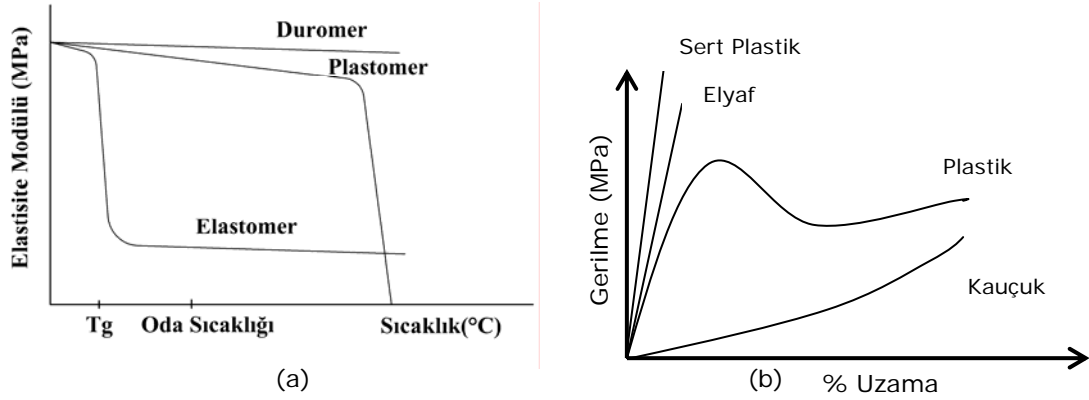


Şekil 2.2. Polimerlerin çapraz bağ yoğunluğu

- Plastomerler (termoplastikler): çapraz bağ yok
- Elastomerler: seyrek çapraz bağlı
- Duromerler (sert kauçuk, termosetler) : sık çapraz bağlı

Elastomer malzemeler, Şekil 2.3 (a)’de görüldüğü gibi, camsı geçiş bölgesinden sonra elastisite modülleri büyük oranda düşüş gösterir ve parçalanma sıcaklığına kadar sıcaklığa bağlı olmadan sabit kalırlar. Elastomerlerin elastisite modülleri, camsı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda 10^3 MPa civarında iken, camsı geçiş sıcaklığından büyük sıcaklıklarda 0,1–10 MPa arasında değişmektedir. Kristal yapılu katı malzemeler elastisite modülü değeri 10^3 – 10^6 MPa arasındadır.

Gerilme, polimer örneğinin birim alanına uygulanan kuvveti, gevşeme ise numunenin bu etkisi ile uzamasını belirtir. Şekil 2.3 (b)’de ki başlangıçtaki eğimleri modül değerini verir. Eğrinin son noktalarında kopma kuvveti ve kopma uzaması bulunur [13].



Şekil 2.3. Polimerlerin elastiklik modülünün sıcaklığa göre değişimi (a) ve bazı polimerlerin ve elyafın gerilme-uzama grafiği (b) [13,23]

Elastomerler ısı genleşme katsayısının eksi olmasından dolayı, çekme uygulandığında ısıyayarak, gevşetilince ısıyı absorbe ederler. Sabit yük altında çekilmiş elastomerin ısıtılınca boyu kısalmış, soğutulunca uzar.

2. 4. Kauçukların Sınıflandırılması

Kauçuklar en genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılabilir. Yaygın bir sınıflandırma da kullanım yaygınlığına göre yapılandır. Kullanım yaygınlığına göre, kauçuklar genel kullanım kauçukları, özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin % 95'ini oluşturmaktadır. Tablo 2.1'de kauçukların belli başlı kullanım alanları verilmiştir.

Özel kullanım kauçukları içinde en önemlileri klor kauçuğu (CR) ve nitril kauçuğudur (NBR). Diğer kauçukların tüketimlerinin toplamı % 2 civarındadır.

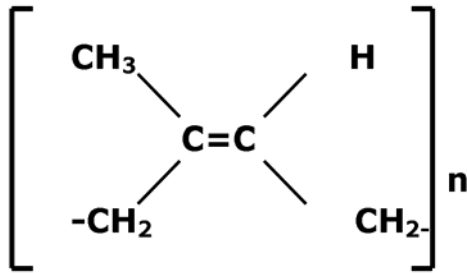
Tablo 2.1. Kauçukların belli başlı kullanım alanları[12, 13, 22, 23]

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

2. 4. 1. Doğal kauçuk (NR)

Ticari amaçlı doğal kauçuk üretiminin çoğunluğu *Hevea Brasiliensis* ağacının lateksinden elde edilir. *Hevea* bitkisinin kompozisyonu geniş aralıklarda değişebilmekle beraber % 36 toplam katı madde (kauçuk % 33), % 1–1,5 proteinli maddeler, % 1–2,5 reçineli maddeler, % 1'den az kül, % 1 şekerli maddeler ve % 60 sudan meydana gelir. Kauçuk dışındaki maddeler biyolojik fonksiyonları yerine getirmekle beraber koagülasyon ve lateks teknolojisine de etki ederler. Çizilen ağaç normal şartlarda 4 saat kadar lateks akıtır. Toplanan latekse koruyucu katılarak akışkan kalması sağlanır. Üretimin % 80 kadarı bu latekstir. % 20 kadarı ise ertesi güne kadar akar ve pıhtılaşır. Günümüzde klasik krep (Crepe Rubber), RSS (Ribbed Smoked Sheets), SMR (Standardized Malaysian Rubber), CV (Constant Viscosity), SIR (Standardized Indonesian Rubber) gibi doğal kauçuk türleri vardır [12, 22, 38].

Kauçuk ağacının kabuğundaki süt beyazı suya lateks adı verilir. Ağaçtan elde edilen latekse koruyucu amonyak (NH₃) katılarak akışkan kalması sağlanır. Toplanan lateksin %30–40 bölümü kuru kauçuk olur. Lateks olduğu gibi ya da derişikleştirilerek kullanılır. Asetik asit ya da formik asit ile lateks içindeki kauçuk çökeltirilir, hamur makinesinden geçirilir, suyu alınıp kurutulur. Kauçuğun rengi açık olması isteniyorsa latekse sodyum bisülfat katılır. Doğal kauçuk yapısındaki muntazamlık dolayısıyla gerilme uygulandığında veya düşük sıcaklıklarda kristalleşme eğilimi gösterir. Gerilme gevşetildiğinde ve ısıtıldığında kristalleşme kalkar [40].



Şekil 2.4. Cis 1,4 poliisopren polimerinin birim parçası [12, 13, 22].

Kimyasal formül 1826 yılında Faraday tarafından C_5H_8 olarak açıklanmıştır. En son yapılan çalışmalara göre birim molekül % 99 cis-1,4- poliisoprendir. Şekil 2.4'de polimerin birim parçası görülmektedir [41].

Moleküldeki çifte bağlar ve yüksek hareketlilik ve de iyi elastik özellikler; yüksek reaktivite ve düşük dönüşüm dayanımı verir. Zincirdeki hafif düzensizlik gergide kristalleşme ve dolayısıyla kendini takviyeleme sağlar. Hidrokarbon özelliği ise doğal kauçuğu petrol türevlerine karşı dayanıksızlaştırır.

Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığının (T_g) -75 °C civarında olması, düşük sıcaklık özelliklerinin çok iyi olmasını sağlamaktadır [22].

Doğal kauçuğun yüksek molekül ağırlığına, dolayısı ile yüksek viskoziteye sahip olmasından dolayı, karışım hazırlamada bileşenleri koymadan önce bir yumuşatma (plastifikasyon) işlemine ihtiyaç vardır. Plastifikasyon işlemi ile molekül ağırlığı önemli oranda düşeceğinden, bazı mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelir. Bunun önüne geçmek için, plastifikasyon en kısa zamanda tamamlanmalı ve 80 °C ile 100 °C arasında gerçekleştirilmelidir [12, 22].

Doğal kauçuklar, çok çeşitli sistemlerde vulkanize edilebilirler. Vulkanizasyon sistemi elde edilmek istenen özelliklere göre seçilir. Yüksek elastiklik, yani yüksek rezilyans, düşük sıcaklıklarda esneme, istendiğinde kükürt oranı nispeten yüksek klasik vulkanizasyon sistemi kullanılır. İyi yaşlanma özelliği ve düşük kalıcı deformasyon istendiğinde, hızlandırıcı/kükürt oranı yüksek yarı etkili veya etkili vulkanizasyon kullanmak daha iyi sonuç verir. Fakat bu durumda rezilyansın ve yorulma dayanımının azalması gibi olumsuzluklar olmaktadır. Aynı şekilde, peroksitle vulkanizasyon da nispeten daha iyi yaşlanma özellikleri ve düşük kalıcı deformasyon değerleri sağlar [23, 41].

Doğal kauçuğun çok iyi çığ dayanımı ve tekstile iyi yapışma özelliği vardır. Bu iki özelliği ile doğal kauçuk, lastik endüstrisinde yeri doldurulamaz bir konuma sahiptir.

Doğal kauçuğun çok iyi elastisite, çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve yorulma özelliği vardır. Bu özellikleri sayesinde, dinamik uygulamalarda çok sık

kullanılmaktadır. Fakat doğal kauçuğun özellikle ısı ve ozon yaşlanma dayanımı ve yağlara ve solventlere dayanımı kötüdür. Yaşlanma özelliği uygun vulkanizasyon seçimi ve koruyucular ile iyileştirilebilir. Organik solventlerle kullanılmamasına karşı, polar sıvılara dayanıklıdır [12, 42].

Doğal kauçuk, tabii bir ürün olduğundan fiyatı dalgalanmalar gösterebilir. Ortalama molekül ağırlığı 200000–400000 arasındadır ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Her polimer zincirinde yaklaşık 3000 ile 5000 arasında isopren birimi mevcuttur.

Tabii kauçuk stereoregular; yani düzenli bir yapı özelliğinde olduğundan, yüksek derecede kristallenme göstermektedir. Kristallenmenin mekaniksel özelliklere olumlu etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yüksek derecede kopma dayanımı,
- Yüksek yırtılma dayanımı,
- Yüksek çığ dirilik (Çığ hamur dayanımı),
- İyi dinamik özellikler,
- Yüksek elastikiyet,
- Düşük kalıcı deformasyon değerleri ve yayılma özellikleri.

Artan kristallenme özelliğine bağlı olarak oluşan olumsuz etkiler ise;

1. Depolama sırasında sertleşme,
2. Proses sırasında oluşan yüksek ısı oluşumu (Heat build - up),
3. Tabii kauçuk, gerilim altında da kristallenebilir. Gerilim sırasında yapı düzgünleşir ve kristallenme artar. Bu durum kuvvetlendirici dolgu maddesi olmaksızın kopma dayanımı değerlerinin artmasına sebep olur [43, 44].

Genel olarak tabii kauçuğun % 70'i araç lastiği sanayiinde, kalan kısmı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı, yüksek kalitede spor ayakkabıları, hortum, konveyör bant, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır.

2. 4. 2. Stiren-butadien kauçuğu (SBR)

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuğ türüdür. 75/25 oranında butadien/stiren karışımlarının tabii kauçuğa benzer yapıda kopolimer oluşturduğu 1920'li yıllarda bulunmuştur.

Endüstriyel olarak 1942 yılından beri üretilmekte olan stiren butadien kopolimeri dünya kauçuğ tüketiminin % 42'sini oluşturmaktadır. SBR kauçuğlarının en çok kullanılanı +5 °C'de polimerleşen soğuk SB'dir. Sıcak SBR ve çözelti SBR ancak % 20 oranında kullanılmaktadır [45].

SBR kauçuğlarının camsı geçiş sıcaklığı stiren oranına göre, -54 °C ile -64 °C arasında değişmektedir. SBR polaritesi düşük bir dien kauçuğudur, bu nedenle polar olmayan tüm dien kauçuğları ile her oranda karıştırılabilir. Özellikle tekerlek lastiğinde BR ile yapılan karışımlar önemli rol oynar, aşınma ve iç ısınma (heat build up) özelliklerini iyileştirir [46].

SBR ve doğal kauçuğun vulkanizasyon sistemleri aynıdır. SBR, doğal kauçuğa göre daha yavaş vulkanize olduğundan, doğal kauçuğla aynı derecede vulkanizasyon elde etmek için daha fazla hızlandırıcı ve daha az kükürt kullanmak gerekir [46].

SBR, tekstile yapışma özelliği doğal kauçuğtan kötü olduğundan, doğal kauçuğla birlikte kullanıldığında veya yapışkanlığı arttırıcı reçinelerin ilavesi ile iyileşir.

SBR kuvvetlendirici dolgu maddeleri ile takviye edildiğinde, doğal kauçuğa yakın mekanik özelliklere ulaşır. Elastiklik özelliği kötü olduğundan, dinamik uygulamalarda çok fazla iç ısınma olur. Bu yüzden ağır araç lastiği üretiminde kullanılmamalıdır. SBR, NR'a göre yorulma, yaşlanma ve ısıya dayanıklılık özellikleri daha iyidir, fakat mutlaka antiozonan kullanılmalıdır. Tekrarlanan esneme gerilmelerine dayanımı çok iyidir [47].

Aşınma özelliği geliştirici olarak aktif karbon siyahı kullanıldığında doğal kauçuğa göre en az % 15 daha iyi sonuç verir.

Karışım hazırlarken önemli oranda ısı ortaya çıktığından, mümkün olan en düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Ayrıca kükürdün NBR içinde çözünürlüğü yavaş ve dağılımı zor olduğundan, kükürdün karışım hazırlamada ilk başta konulması tavsiye edilir [23, 49].

NBR, SBR ile aynı şekilde vulkanize olur. Fakat çözünürlüğünün kötü olmasından dolayı kullanılan kükürt oranı daha azdır [50].

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

Akrilik nitril oranına bağlı olarak, yağa, solvente ve grese dayanımı artar. Fakat diğer taraftan, nitril kauçuğun soğuğa dayanımı artan akrilik nitril oranı ile azalmaktadır. Kauçuk karışımına plastifiyan olarak ester ilave edildiğinde, soğuğa dayanım özelliklerinde önemli iyileşmeler görülmüştür [51].

Nitril kauçuğun ısıya dayanımı iyidir, 90 °C'de sürekli olarak, 120 °C'de 40 gün boyunca ve 150 °C'de 3 gün boyunca kullanılabilir. Ozona dayanımı kötüdür [52].

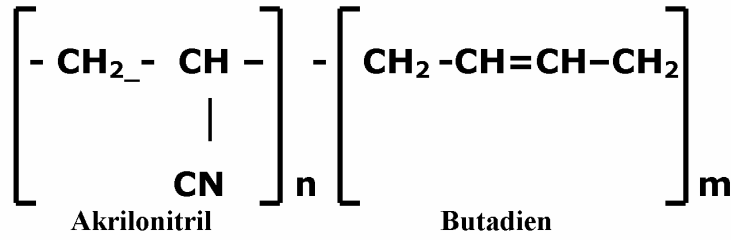
Vulkanizasyon sistemine bağlı olarak düşük kalıcı deformasyon oranına, iyi aşınma dayanımına, orta seviyede rezilyans özelliğine, IIR'den bile daha iyi gaz geçirmezlik özelliğine sahiptir. Polar ortamlar NBR' de kuvvetli şişmeye neden olur [23].

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

NBR, conta, hortum, taşıyıcı bant, fren balatası imalatında, mil, silindir ve kazan kaplamalarında kullanılmaktadır [23].

Akrilonitril ve butadienin polimerleşmesi ile üretilen, vulkanize edildiğinde yakıtlara yağlara, yağlayıcı maddelere dirençli, yaşlanma, yorulma ve aşınmaya dayanımlı, gaz geçirgenliği düşük yapay kauçuk grubudur.

Polimerin içerdiği akrilonitril miktarı, ilk olarak vulkanize edilmiş malzemenin şişme özellikleri, esnekliği ve düşük sıcaklık direnci üzerinde etkilidir. Şekil 2.6'da Akrilonitril- butadien kauçuğunun birim parçası görülmektedir. Akrilonitril miktarı arttıkça ürünün yağlara, yakıtlara, yağlayıcı maddelere direnci, polar plastiklerle uyumu, yoğunluğu işlenebilirliği, sertliği ve pişme hızı artar.



Şekil. 2.6. Akrilonitril-butadien kauçuğunun birim parçası [13, 53].

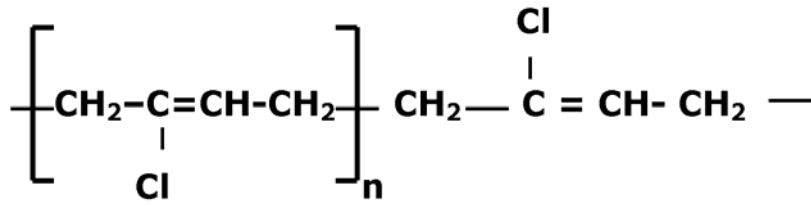
NBR; iyi mekanik özelliklerin yanında yağa, benzine, yaşlanmaya, ısıya ve aşınmaya direnç istendiği uygulamalarda kullanılmaya elverişlidir.

2. 4. 4. Kloropren kauçuk (CR)

2 Kloro-1,3- butadienin polimerleşmesi ile üretilen, vulkanize edildiğinde havaya, sıcak havaya, ozona ve yaşlanmaya çok dirençli, yanmaya, yağlara orta derecede, çeşitli kimyasal maddelere karşı önemli derecede dirençli, iyi mekanik ve aşınma özelliklerini gösteren ve yeterli esnekliği olan yapay kauçuk grubudur. CR'nin mikro yapısı, işlenebilme davranışı ve esnek özellikler üzerinde etkilidir.

Mikro yapı büyük ölçüde polimerleşme sıcaklığına bağlıdır. Artan sıcaklığa bağlı olarak zincir yapısının tekdüzeliği bozulur. Düzensiz yapının oluşumundan dolayı polimerin kristalleşme hızı artar. Yüksek sıcaklıklarda polimerleştirilen ve kristalleşme eğilimleri az olan CR türleri lastik parça yapımı için uygundur [54].

CR içerdiği klor nedeniyle polardır ve polar olmayan çifte bağlı kauçuklarla karşılaştırıldığında mineral, hayvansal, bitkisel yağlar ve gres içinde şişme dayanıklılığı açısından daha iyi özellikler gösterirler. Yanmaya, hava, ozon etkisine karşı iyi direnç gösterirler. Şekil 2.7'de kloropren kauçuğunun birim parçası görülmektedir.



Şekil 2. 7. 1,4 trans polikloropren birim yapısı [22, 23]

CR, yanmaya meyilli bir kauçuktur. Bu yüzden karışım hazırlarken, karışımı zamanı mümkün olduğunca kısa ve çalışma sıcaklıkları da düşük olmalıdır. Bu karışımların stoklanmasında özel tedbirler almak gerekir [23, 55].

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

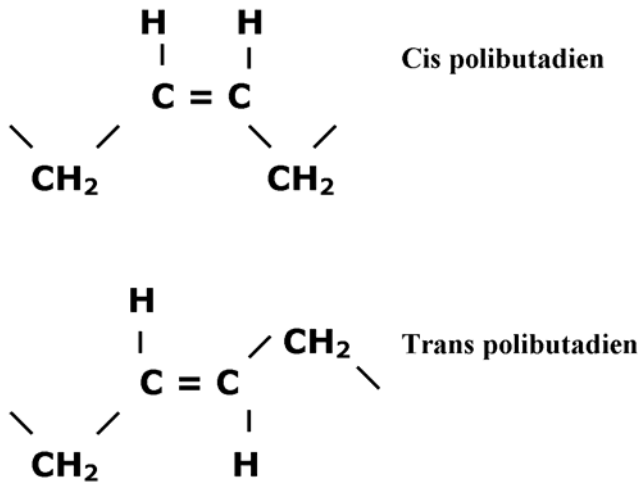
CR, kristalizasyona eğiliminden dolayı, herhangi bir bileşen katılmadan bile tatmin edici mekanik özelliklere sahiptir. Takviye edilmiş karışımlar, çok iyi kopma dayanımına, aşınma direncine, rezilyans özelliklerine ve tekrarlanan esneme dayanımına sahiptir. Aynı şekilde hava şartlarına ve ozona direnci de çok iyidir. Soğuğa dayanımı, kristalizasyon özelliğine ve camsı geçiş sıcaklığına (-45 °C) bağlıdır [22, 23].

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

Düşük ve orta kristalleşme eğilimi gösteren CR kauçuk türleri, güç alev alan, yağ ve grese, hava ozon ve yaşlanmaya dirençli birçok teknik lastik parçanın üretiminde kullanılmaktadır. Hortum, çeşitli profil, conta, tampon, taşıyıcı takoz, boru, tekstil parçalan vals kaplamaları, kablo yalıtımı, V-kayışları, taşıyıcı bantlar ve yapıştırıcılar başlıca üretim biçimleridir.

2. 4. 5. Butadien kauçuk (BR)

Butadien kauçuğu butadienin polimerleşmesi ile elde edilir. Butadien kauçuğu, özellikle lastik endüstrisinde başta doğal kauçuk olmak üzere SBR ile birlikte kullanılmaktadır. BR, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilirler. Camsı hale geçiş sıcaklığı en düşük kauçuktur [22].



şekil 2.8. Butadien kauçuğun yapısı [56]

BR kauçuğunun hamur makinesinde işlenmesi zor olduğundan, hemen hemen sadece NR veya SBR ile karıştırılarak kullanılır. BR, tüm polar olmayan dien kauçukları ile karıştırılabilir [56].

BR kauçuğunun çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve tekrarlanan esneme gerilmelerine dayanımı SBR ve doğal kauçuğa göre kötüdür. Diğer yandan, iç ısınma özellikleri doğal kauçuktan bile daha azdır, ayrıca düşük sıcaklık dayanımı çok iyidir. Aşınmaya dayanımı iyidir. Islak zemin üzerinde tutunma özelliği kötü olduğundan, yuvarlanma bantları imalatında SBR veya NR ile kullanıldığında iyi sonuçlar verir. Yaşlanma özellikleri SBR ile aynıdır. Yağlara ve solventlere dayanımı NR ve SBR ile aynıdır [20, 57].

BR büyük oranda lastik endüstrisinde olmak üzere, aşınmanın önemli olduğu konveyör bantlarda ve ayakkabı tabanlarında da kullanılmaktadır. şekil 2.8'de Butadien kauçuğun birim yapısı görölmektedir.

BR kauçuklarının gerilme dayanımları doğal kauçuk ve SBR'den düşüktür. Bu nedenle doğal kauçuk ve SBR ile karıştırılarak kullanılmaktadır. Aşınma direnci çok yüksektir.

Üretilen BR'nin % 90 aşınmaya direncinin yüksek olmasından dolayı tekerlek lastiği üretiminde kullanılır. Bunun dışında taşıyıcı bant, ayakkabı tabanı, otomobil tamponu üretiminde kullanılır. Otomobil ve kamyon lastiklerinde lastik yan yüzeyleri imalatında çok başarılı sonuçlar vermektedir.

2. 4. 6. Butil kauçuk (IIR)

1930'lu yıllarda isobutilene, az miktarda isopren ilave edilerek elde edilmiştir. İsobutilenin % 0,5 - % 3,0 arasında isopren ile kopolimerizasyonu sonucu doymamış bir edilmiş ve vulkanize edilebilen butil kauçuk üretilmiştir. Polimerizasyon -100 °C civarında sağlanmaktadır.

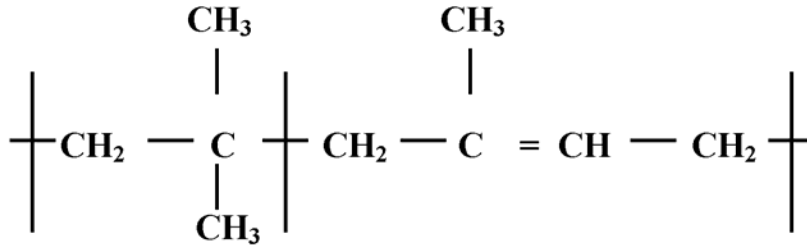
Butil kauçuk isobutilenin az miktarda izoprenle kopolimerizasyonu neticesinde elde edilir. Butil kauçuğu mooney viskozitesi ve doymamışlık oranına göre ayrılır. Camsı geçiş sıcaklığı T_g , doymamışlık oranı düşük IIR için -67 °C, doymamışlık oranı yüksek IIR için -75 °C'dir [58].

Doymamışlık oranı düşük olduğundan, butil kauçuğun vulkanizasyonu yavaştır. En çok kükürtlü ve kükürt vericili vulkanizasyon sistemleri uygulanır. Çok iyi ısı dayanımı özelliği vermek için, reçineli sistemler kullanılmalıdır.

Butil kauçuğun en önemli özelliği gaz geçirgenliğinin çok düşük olmasıdır. Butil kauçuğun ozon ve ısı direnci çok iyidir. Kükürtlü vulkanizatlar sürekli 100 °C'de, reçineli vulkanizatlar da uzun süreli 150 °C ile 200 °C arasında kullanılabilirler. Ayrıca asitlere, polar solventlere ve yağlara direncide çok iyidir [59]. Ozon hava ve neme karşı mükemmel dayanıklılık gösterir, dielektrik özellikleri ve şok emme kabiliyeti ve ısı dayanımı yüksektir. Şekil 2.9'da butil kauçuğun birim yapısı görülmektedir.

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

Butil kauçuklar; aşınma, yorulma ve yırtılmaya karşı dayanıklıdır. Asitlere, bazlara, hayvansal ve bitkisel yağlara ve bazı esterlere karşı dayanıklılık gösterir.



Şekil 2.9 Butil kauçuğun birim yapısı [23, 58]

Halobutilerin, butil kauçuğa göre daha hızlı pişme sağlaması sonucu, NR, SBR, NBR, CR, EPDM gibi diğer elastomerler ile karıştırılarak kullanılmasını sağlamaktadır.

Doymamışlık oranı 0,6 – 1,2 mol arasında olanlar sulama hortumu tank kaplama orta yüksek voltaj kablo imalatı, doymamışlık oranı 1,5–2,0 mol arasında olanlar iç lastik pişirme tulumları, yapışkan üretimi düşük voltaj izolasyonu, şok emiciler ve sportif eşyalar, doymamışlık oranı 2,0 mol üzerinde olanlar; sünger, konveyör kayışı, ayakkabı tabanı ve mekanik parçaların imalatında kullanılır.

2. 4. 7. Etilen propilen kauçukları (EPM/EPDM)

Etilen propilen kopolimeri (EPM) organik peroksit veya radyasyonla vulkanize olurken, EPDM ter polimeri etilen ve propilen monomerlerinin yanında dien ihtiva eden üçüncü bir monomere sahip olduğundan, peroksitle ve kükürtle vulkanize olabilir. 3. Polimer; 1-4 heksadien, disiklo pentadien veya etilendien 5-norbornen-2 olabilir. Camsı geçiş sıcaklığı T_g , propilen oranına göre -54 °C ile -64 °C arasında değişmektedir. Bu yüzden düşük sıcaklık özellikleri iyidir [22].

EPDM, en çok kükürtle vulkanize edilir, yalnızca düşük kalıcı deformasyon değerleri elde etmek, çok yüksek sıcaklıklarda iyi yaşlanma direnci sağlamak ve elektrik

özelliklerini iyileştirmek amacıyla peroksitle vulkanize edilir. EPDM'in ısı dengeliği yüksek sıcaklıklarda (>200 °C) vulkanize edilebilmelerini sağlar. Bu durum tuz banyosunda sürekli vulkanizasyon için ilgi çekicidir. EPDM, reçineyle ve kinon ile de vulkanize olabilir, bu sistemler iyi sonuçlar vermesine rağmen, az kullanılmaktadır [60].

EPDM kauçuklar % 65 – 74 mol oranında etilen içerir. Çifte bağ içermesini sağlayan üçüncü birim molekül 1,4 heksadien, disiklo pentadien olabilir. Bunlar her polimer içinde % 4–4,5 oranında bulunurlar.

EPM ve EPDM doymuş yapıda olduğundan, ısı, oksijen, ozon ve hava şartlarına karşı direnci çok iyidir. 150 °C'de sürekli kullanılabilirler. Işığa ve ultraviyole ışınlarına karşı hassas olduklarından, açık renkli karışımlarda özel bir korumaya ve TiO_2 , parafinik yağlar gibi özel bileşenlerin ilavesine ihtiyaç vardır.

EPM ve EPDM yüksek oranda dolgu maddesi ve plastifiyan kabul etmektedir. Bu özellikle düşük maliyetli ve düşük sertlik değerlerine (20–30 Shore A) sahip, ayrıca mekanik özellikleri çok iyi karışımlar elde etmek mümkün olmaktadır [60].

Etilen propilen kauçuklarının yağlara ve hidrokarbon solventlere dayanımı iyi değildir.

EPDM'in doymamış elastomerlerle karışma özelliği kötüdür. Fakat düşük oranda (% 10+20) EPDM, mekanik özellikleri bozmadan, ozan dayanımını arttırmak için, SBR ve NR karışımlarına ilave edilebilir. Yine aynı şekilde EPDM düşük sıcaklıklarda esneme (flexion) özelliklerini iyileştirmek amacıyla, otomotivde tampon imalatında, polipropilen veya polietilen ile birlikte kullanılmaktadır [18].

EPDM, tekstile yapışma özelliğinin kötü olmasından dolayı lastik endüstrisinde kullanılmamasına rağmen, otomotiv endüstrisinde hortum, taşıyıcı bant, kablolar, sızdırmalık elemanları ve profiller başta olmak üzere çok geniş kullanım alanına sahiptir.

2. 4. 8. İzopren kauçuklar (IR)

İzopren kauçuğu, sentetik olarak elde edilmiş poliizoprendir. Sentetik doğal kauçuk olarak da isimlendirilir. İzopren kauçuğunun titanyum veya lityum bileşiklerinin katalizör olarak kullanılması elde edilen, Ti-IR ve Li-IR grupları vardır. Li-IR, yapısında % 92 oranında cis-1,4 vardır ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Ti-IR yaklaşık % 98 oranında cis-1,4 yapısı ile doğal kauçuğa daha yakın özelliklere sahiptir ve geniş molekül ağırlığı dağılımı vardır [22, 25, 61].

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

İzopren kauçuğu molekül ağırlığının düşük olmasından dolayı, doğal kauçuğa göre daha hızlı yumuşar. Ayrıca proseste daha kolay işlenirler. Ekstrüzyon işlemi daha hızlıdır ve ayna çıkışında şişme daha azdır [23, 62].

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

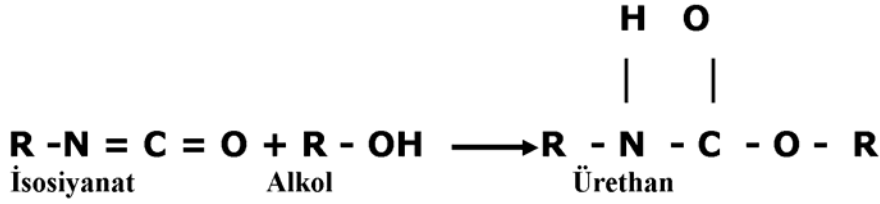
Yüksek oranda cis-1,4'e sahip izopren kauçuğunun özellikleri doğal kauçuktan kötüdür. Yalnızca kalıcı deformasyon ve yaşlanma sonrası özellikleri çok az üstündür. İzopren kauçuğunun doğal kauçuğa göre tercih edilmesi ancak ekonomik nedenlerle mümkün olabilir [62].

2. 4. 9. Poliüretan kauçuklar (AU)

Poliüretan, bir isosiyanat ve bir alkolün reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Bu şekilde bir veya poli fonksiyonel isosiyanatlar hidroksil uçlu dev polimerlerle reaksiyona sokularak poliüretanlar elde edilir. Şekil 2.10'da poliüretan kauçuğunun birim yapısı görülmektedir.

Çok reaktif olan isosiyanat, kendi türevleri ile de reaksiyona girebilmekte ve istenmeyen yan ürünler meydana getirebilmektedir. Moleküller arası kuvvet,

polimerin fiziksel özelliklerini tayin eder. Düzgün bir blok oluşursa sert, karışık bir yapı oluşursa yumuşak tipler elde edilir.



Şekil 2.10 Poliüretan kauçuğun birim yapısı [62]

Poliüretan kauçuklar; yüksek aşınma, yırtılma ve kopma direncine sahiptirler. Yağ ve solventlere karşı mükemmel dayanıklılık gösterirler. Sıvı dökülebilen, kauçuk gibi işlenebilen, kükürt ya da peroksitle çapraz bağlanabilen ve termoplastik tipleri mevcuttur.

Madencilik, inşaat, otomotiv ve makine sanayinde aşınmaya dayanıklı parçaların üretiminde, ayakkabı tabanı, forklift tekerlekleri, kayışlar ve kaplamalarda kullanılırlar.

2. 4. 10. Termoplastik elastomerler (TPE)

Termoplastik elastomerler, elastomerik yapıya sahip; fakat plastikler gibi değişimli işlenebilen ve şekil alabilen, karmaşık yapıda polimerik maddelerdir.

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

Yapı, kauçukla kullanılan en az iki cins polimer ve bunların üçlü bloğundan oluşur. Bu bloklardan uçta bulunan iki tanesi daha kısa plastik, ortada bulunan ise daha uzun ve elastomeriktir.

Stiren-Butadien-Stiren cinsi bir termoplastik elastomerde butadien elastomerik, stiren plastiktir. Yüksek ısıda polistiren erir; malzeme akıcı hale gelir ve kalıp içine aktığında, kalıbın şeklini alır. Soğutulduğunda, stiren tekrar sertleşir ve şekil kalıcı

olur. Sonuçta pişme süresi sonucu hiçbir kimyasal değişim olmamakta, sadece fiziksel değişim olduğu için, proses defalarca tekrarlanabilmekte ve kalıptan çıkan firede yeniden kullanılabilir.

Bir plastik gibi işlenebilen TPE malzemeler % 550 uzama ve 15 MPa üzeri kopma dayanımı verebilmekte, 35 Shore A ile 45 Shore D arası sertlikte. Yüksek ısı ve yağdaki performansları ile kalıcı deformasyon özellikleri termoplastik elastomerlerin yetersiz kaldığı özellikleridir.

Mekanik parçalar, hortum ve kablo, ayakkabı tabanı, otomotiv parçalar, gıda ve tıbbi malzemelerin imalinde kullanılırlar.

2. 4. 11. Stiren butadien stiren kopolimeri (SBS)

Bu malzemeler; kalıplama ve işlenmelerinde, termoplastik özellik gösterirken, mekanik özellikleri ise vulkanize kauçuk benzeridir. Biçimlendirilmiş son ürünün de (kauçuk benzeri durumunda), örgüsel bağ yapısı göstermesine karşı, sıcaklık etkisi ile bu özelliği pek belli olmaz. Sonuç olarak, yalın örgüsel bağları oynak olan bir kauçuk türüdür.

Ayakkabıcılıkta iki türü çok kullanılır. Birinci türü; poliüretanın termoplastik cinsidir ve oldukça sert ve sağlamdır. Spor ayakkabıları, kronponlu koşu ve futbol ayakkabıları ve bazı topuk, ökçe kapakları yapımında kullanılır. İkinci türü ise stiren-butadien kopolimeridir. Ayakkabı endüstrisinde termoplastik (termo veya termotaban) denilince, stiren-butadien kopolimeri akla gelir.

Stiren ve butadien iki ayrı monomerdır. Bunlar, ayrı ayrı polimerleştirilirse, değişik olan bir polimer türü elde edilir. Bu düzendeki blok kopolimere; (stiren-butadien-stiren) (SBS) kauçuğu denir. Bu kauçuk, vulkanize edilen SBR kauçuğundan farklıdır. Dengeli duruma getirilmesi, sağlamlaştırılması için vulkanizasyon işlemine gerek yoktur. SBR kauçuğu uzun kafes bağ yapılıdır.

Diğer polimerlerde ve doğal kauçukta olduğu gibi (TR) de bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak, normal bir fiyata ve istenilen özellikte bir taban malzemesi elde edilir. Bu katkı maddelerinin başlıcaları; polistiren, yağ ve metalik dolgular ve de antioksidan kimyasal maddelerdir [62].

TR aynı zamanda diğer bazı polimerler ile de karıştırılır, örneğin; EVA ve polipropilen gibi. Bu karışımlardan da kapsamlı özelliklerde ve çeşitli uygulama alanları için, değişik malzemeler ortaya çıkar. Özellikle, EVA ile olan karışımlar, çözücülere dayanıklı olurlar. SBR kauçuğu da karıştırılarak havanın dış etkilerine karşı dayanıklı ürünler elde edilir.

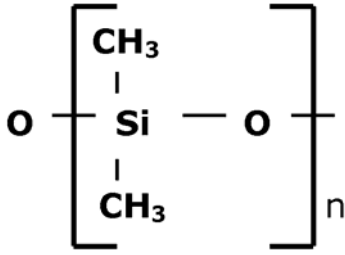
Polistiren ilavesi, esas polimeri sertleştirir, aşınma dayanımını artırır. Bu madde büyük oranlarda katılırsa, yapışma özelliği iyileşir. Yassı yapılı sert ince malzemeler üretilebilir. Böyle malzemelerden ince tabanlar üretilir. İlâve edilen yağ, kauçuğun işlenmesini kolaylaştırır. Kalıp içinde akıcılık yapar. Kauçuğa yumuşaklık verip, fiyatını ucuzlatır. Fakat kauçuğun aşınma dayanımı en düşük duruma gelir.

Karbon siyahı ve diğer dolgu maddeleri, vulkanize kauçukta olduğu gibi, sağlamlaştırıcı etkide olmaz. Ancak, bu katkıların amacı, tabana sertlik ve ucuzluk vermek içindir.

2. 4. 12. Silikon kauçuk(Q)

Pahalı ve özel bir kauçuk türüdür. Isı ve ozon direnci yüksektir, ancak yırtılma dayanımı zayıftır. Kullanım sıcaklığı -60 °C +250 °C arasındadır. Kokusu, tadı, leke vermesi, çevreye etkisi yoktur [63].

Silikon kauçuklar; 60 °C ile 200 °C arasında devamlı çalışma ısısı, UV, ozon ve dış etkenlere karşı mükemmel dayanıklılık, çok iyi dielektrik özellikler, zor yanmazlık, iyi elastik özellikler, kolay boyanabilirlik, fizyolojik bakımdan zararsızlık vb. özelliklere sahiptirler. Şekil 2.11'de Dimetil polisiloksan birim parçası görülmektedir.



Şekil 2.11. Dimetil polisiloksan birim parçası [12, 63].

Elektrik sektörü; kablo, kablo uçları, izolatörler, tuş takımları. Otomotiv sektörü: buji kabloları, buji başlıkları, distribütör kapak contaları, radyatör hortumları, Fırın contaları. Gıda ve tıp ve inşaat sektörü, O-ringler ve yağ keçeleri, bebek emzikleri ve gaz maskelerinin imalatında, aydınlatma ve soğutma aletlerinde havacılık, otomotiv, ev eşyası, elektrik yalıtıcı olarak kullanımı vardır.

2. 5. Karışım Hazırlama

1840'lı yıllarda kauçuk çoğu kez koni bezi, pamuklu bez veya ipek ile birlikte sarılarak top, su geçirmez elbise ve ayakkabı yapımında kullanılmaktadır. Yazın sıcaktan yumuşayan, kışın soğukla donarak sertleşen bu malzemeler kullanım sırasında sorunlar yaşanmasına sebep oluyordu.

Pişirilmeden kullanılan kauçuk, çok yapışkan, kopma dayanımı düşük ve kirleten malzeme görünümündedir. İlk defa Amerika'da Charles Goodyear kauçuğun kükürt ile karıştırılıp ısıtıldığında yapışkan olmayan, yüksek elastikiyeti ve iyi mekanik özellikleri olan bir malzeme haline dönüştüğünü keşfetti. Aynı yıllarda İngiliz Thomas Hancock'da benzer çalışmaları yaptı. Böylece birlikte vulkanizasyonu keşfetmiş ve dünyaya duyurmuş oldular.

Kükürt ile vulkanizasyonun ilk adımı kauçuk ile kükürt'ün birleşmesinden oluştu. Bu keşfin sonunda dünyada büyük bir kauçuk eşya kullanımı başladı. Yalnız kauçuğun kükürtle pişirme sistemi çok yavaş olup uzun süreler alıyordu. Araştırmalar, metal oksitlerin (çinko oksit) vulkanizasyonu belirgin bir biçimde hızlandırdığını sonucunu ortaya çıkardı. Karışımın geliştirilmesinde ikinci adımı; Kauçuk, kükürt, çinko oksit

birleşmesinden oluştu. Daha sonra organik hızlandırıcılar (akseleratör) kullanılmaya başlandı. Bu maddeler hem vulkanizasyonu çok hızlandırdılar hem de mekanik özelliklerin artmasını sağladılar. 1921 yılında bulunan “merkaptobenzotiazol” ilk ticari akseleratör olarak karşımıza çıkmaktadır [23]. Bu akseleratörün bulunuşu ile;

- a. Yaşlanma özelliğini azaltmak için kükürt kullanım miktarı azalmıştır
- b. Daha kısa sürede pişme periyodu sağlanmıştır.
- c. Önceden pişme eğilimi azalmıştır.
- d. İşlenebilme özellikleri artmıştır.
- e. Mekanik özellikler artmıştır.

Organik hızlandırıcıların bulunuşu ile birlikte üçüncü tip karışım elde edilmiştir. Buda; Kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcıların karışımdan oluşmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış bir karışımın işlenmesi zor olmaktadır. İşlenmeyi kolaylaştırmak için mastikasyon işlemi gerekmektedir. Mastikasyonun keşfi ile kauçuğa dolgu maddelerinin daha kolay katılması sağlandı. Bu şekilde kauçuğun dayanımı ve sertliği artırılmış oldu. Dolgu maddelerinin kauçuğa daha kolay katılmasını sağlamak ve sertliği düşürmek amacı ile bu kez yumuşatıcıların kauçuğa ilave edilmesi gerekliliği bulundu. Bu çalışmalar neticesinde dördüncü evrede; kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcılar, dolgu maddeleri ve yumuşatıcılardan oluşturuldu.

Daha sonra bazı organik antioksidantların, kauçuğun yaşlanmasına mani olan özellikleri keşfedildi. Yine bu sıralarda tabii kauçuk içerisindeki hidrokarbon olmayan kısımlardaki yağ asitlerinin, hızlandırıcıların etkinliğine yardımcı olduğu ortaya çıkarıldı. Stearik asidin ilk olarak tabii kauçuk, daha sonra sentetik kauçuklu karışımlara katılması pratik hale geldi. Vulkanizasyonun kükürtlü pişirme sistemi ile (kükürt, organik hızlandırıcı, çinko oksit, stearik asit) yapılması en yaygın çapraz bağlanma sistemini oluşturdu. Karışımdaki beşinci evre ve temel reçete; kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcılar, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, antioksidantlar, yağ asitleri haline dönüştü.

2. 5. 1. Karışıma giren maddelerin sistematığı

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.

Maksada uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal olarak ayarlanmış maddeler topluluğu “Reçete” veya “Formül” olarak isimlendirilir [64]. Fonksiyonel olarak lastik karışımına giren maddelerin sistematığı şöyledir:

- Kauçuk (lar)
- Vulkanizasyon maddeleri
 - Kür maddeleri
 - (Hızlandırıcılar, Aktivatörler, Geciktiriciler)
- Aktif(Takviye edici) ya da aktif olmayan dolgu maddeleri
- Proses kolaylaştırıcılar
- Yaşlanmayı önleyiciler ve koruyucular
- Yumuşatıcılar
- Şişiriciler
- Boya maddeleri
- Özel amaçlı maddeler.

Her karışımın müşterek 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 formülasyonu (reçete) kauçuk veya kauçukların toplamı 100 olacak şekilde hazırlanır. Bununla birlikte bazı kauçuklar bünyelerinde kauçuk dışı katkılarda bulundurabilmektedir.

Kauçuk(lar) dışında kullanılan tüm maddeler PHR (Part per Hundred Rubber) yani yüz kısım kauçuk için gerekli olan miktar olarak reçeteye konur. Tablo 2. 2’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.

Tablo 2.2 Kauçuk formülünde kauçukların ve diğer malzemelerin kullanım oranları[23,64]

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

Bir karışım genellikle % 50 civarında kauçuk içerir. Kauçuk oranının fazlalığı maliyeti artırmaktadır. Kauçukların ve diğer maddelerin genel kullanım aralığı Tablo 2.2’de verilmiştir. Bununla birlikte birçok uygulamada tablodaki oranların dışına çıkılabilmektedir [12, 13, 64].

Kauçuk teknolojisinde karışım formülleri hazırlamak zor ve karmaşık bir iştir. Malzeme ve teçhizat yüzlerce değişken vardır ve konu matematiksel bir yöntemle çözülemez. Sadece malzeme bilgisi yeterli olmamakta, iyi bir formül için karışımın kullanılacağı işlemlerdeki makine ve teçhizat bilgisi de gerekmektedir. Bütün bunlar bilindiği takdirde, işleme imkânları ve fiyat bir dengeye getirilir.

Yeni bir formülasyon yaparken eski formül bilgileri ile işyeri ve çevredeki bütün hazır bilgilerden yararlanmak gerekir. Formül oluştururken kullanılacak yol aşağıdaki şekilde olmalıdır [23].

- Hedeflerin tespit edilmesi (Özellikler, fiyat)
- Kullanılacak elastomer seçimi
- Karışımın test bilgilerinin incelenmesi
- Malzeme özellik ve bilgilerinin incelenmesi

- e. Bir başlangıç formülü seçimi
- f. Laboratuarda bunu hedeflerine göre geliştirme
- g. Karışımın milliyetinin gözden geçirilmesi
- h. İmalatta işlenebilme özelliklerinin kontrol edilmesi
- i. Uygun karışımdan bir mamul hazırlanması
- j. Mamulün şartnameye uygun olarak kontrol edilmesi

2. 6. Kauçuk Bileşenleri ve Dolgu Maddeleri

Kauçuğun işlenmesi aşamasında üretilen üründe istenilen özellikleri kazandırmak için çeşitli katkıları katılır.

Kauçuk sanayiinin ilk yıllarından beri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmesi, kuvvetlendirilmesi, fiyatının ucuzlatılması ve renk verilmesi gibi amaçlarla kuru toz halindeki inorganik ya da organik maddeler kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun mekanik özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, 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 SBR kauçuktan oluşan bir karışımın kopma dayanımı değeri 25–30 kg/cm² olarak test edilmesine rağmen, belirli bir oran ve özellikte karbon siyahı ile takviye edilmesi halinde bu değer 200 kg/cm²'ye ulaştığı görülmektedir [13].

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

2. 6. 1. Dolgu maddelerinin sınıflandırılması

Dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler; tane büyüklüğü ve yüzey alanı, tane yapısı, özgül ağırlık, kül miktarı, asitlik, bazlık ve nem miktarıdır. Tane büyüklüğü, dolgu maddesinin kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından önemli bir parametredir. Tane büyüklüğü küçüldükçe kauçuğu kuvvetlendirme özelliği artar [12].

Dolgu maddelerinin yüzey alanı tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tane küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Asidik karakterde olan dolgular vulkanizasyon hızını yavaşlatır, bazik olanlar ise hızlandırır [12].

Dolgu maddelerinin kuvvetlendirme bakımından kauçuğun özelliklerine etkileri başlıca iki özelliğin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar gerilme dayanımı ve modül değerleridir. Genelde, dolgu maddesinin tane büyüklüğü küçüldükçe elde edilen kauçuk ürününün gerilme dayanımı artmaktadır. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinin kauçuğa kazandıracığı güç, hiçbir zaman karbon siyahınıniki kadar olamamaktadır. Bu durumun belli başlı nedenleri şunlardır:

1. Dolgu maddesi ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır.
2. Yüzey alanı yüksek olan dolgu maddeleri karbon siyahı kadar kolaylıkla kauçuk içinde karıştırılamamaktadır.
3. Kullanılan dolgu maddesinin asitlik ya da bazlık özelliğine göre vulkanizasyon işlemi etkilenmektedir.

Kauçuk endüstrisinde kullanılan başlıca dolgu maddeleri; karbon siyahı (FEF, HAF, GPF v.s), kalsiyum karbonat (tebeşir, mermer, kireç tozu, dolomit vb.), kalsiyum ve mg-silikatlar (talk vb.), silikat, kaolen (China Clay, Dixi Clay) dir [65].

Dolgu maddelerini görünüşlerine göre siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür.

2. 6. 2. Dolgu maddelerinin tanımlanması

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerini başlıca özellikleri

2. 6. 2. 1. Yoğunluk

Kauçuktan elde edilen mamulün son ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. El topları bu konuya örnek olarak verilebilir. Yüksek yoğunluğa sahip bir dolgu maddesinden yapılan ürünün, daha düşük yoğunluğa sahip dolgu maddesinden yapılmış ürüne göre daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektirdiğinden ağırlığı fazla olacaktır. Bu özellik bitmiş ürünün maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir.

2. 6. 2. 2. Tane büyüklüğü ve dağılımı

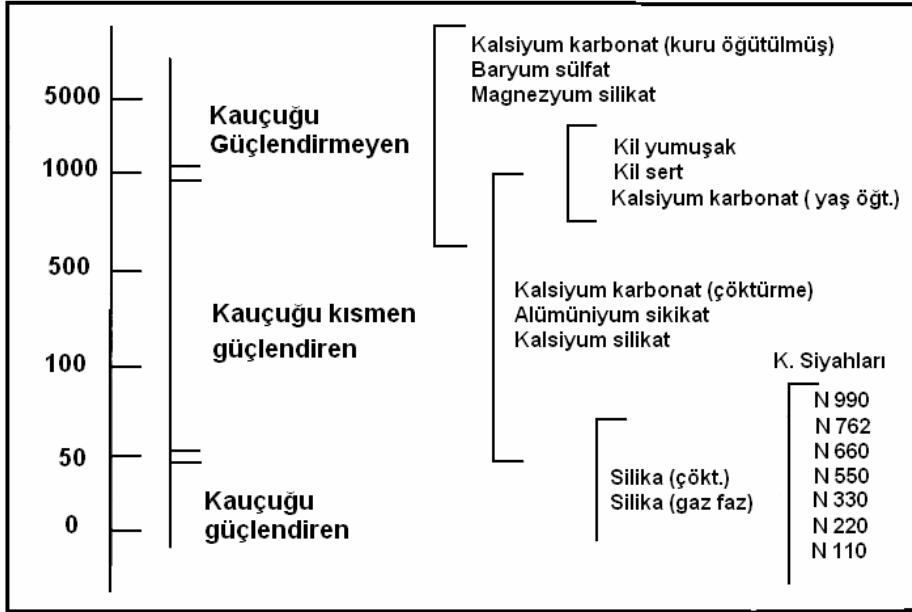
Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi yönünde en önemli parametrelerinden biridir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre (nm) cinsinden ifade edilmektedir. Bir nanometre, milimetrenin milyonda biridir.

Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1–5000 nm arasında değişmektedir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanlar 1–100 nm arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Karbon siyahı taneleri ufaldıkça, birim hacimdeki yüzey artacağı için, daha kolay ve daha fazla absorbe edileceğinden, renk koyulaşır; bu nedenle küçük taneli karbon siyahları, daha koyu siyah renkte olurlar. Kauçuklarda kullanılan dolgu malzemelerini ortalama yoğunlukları Tablo 2. 3'te verilmiştir.

Tablo 2.3 Kauçuk sanayiinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin yoğunlukları[22, 23]

Dolgu Maddesi	Yoğunluk (g/cm ³)
Karbon siyahları	1,8
Silikalar	2,0
Kalsiyum karbonatlar	2,7
Kaolen	2,65
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksil	2,4
Wollastonit	2,94
Cam elyaf	2,54
Mika tozu	2,7
Cam küre	2,65
Salpa tozu	1,47

Dolgu malzemelerinin tanecik boyutunun elastomerin güçlendirme etkisi üzerine etkisi Şekil 2.12’de verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi tanecik büyüklüğü küçüldükçe, kauçuğu güçlendirme etkisi artmaktadır.



Şekil 2.12. Dolgu malzemelerinin tanecik boyutunun elastomerin güçlendirmesi üzerine etkisi

2. 6. 2. 3. Yüzey alanı

Dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirici özelliklerinden bir diğeri, yüzey alanıdır. Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğunun ifadesidir; bunun dışında, birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır (m/cm^3) [22].

2. 6. 2. 4. Yapı özelliği

Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Karbon siyahları için bu yapı üretim sırasında gaz fazda oluşmakta ve üretim şartlarına göre değişmektedir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde bu yapı, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek, deforme olmasıyla ve yeni kümeler meydana getirmesi ile oluşmaktadır. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazla ise yapı da o kadar fazla olmaktadır.

2. 6. 3. Dolgu maddeleri

2. 6. 3. 1. Karbon siyahları

Karbon siyahı kauçuk endüstrisinde kullanılan en iyi geliştirici dolgu pigmentidir. Genelde kauçukların çekme gerilimi, yırtılma ve kopma dayanımlarını artırmaktadır. Karbon siyahı, sıvı veya gaz karbonların ısı ile parçalanması sonucunda elde edilir. Fırın, kanal, lamba (termal) gibi elde ediliş prosesleri vardır, karbon siyahını belirleyen özellikler; tane büyüklüğü veya yüzey yapısı ve yüzey aktivitesidir. Karbon siyahının seçiminde bu özellikler önemli rol oynamaktadır.

Dünyada üretilen karbon siyahının % 95'i kauçuk sanayiinde tüketilmektedir. Kauçuk sanayi dışında plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve absorban madde olarak kullanılmaktadır. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısıl bozunması sonucu elde edilir. Küre şekline benzer parçacıkların (100–800 Å büyüklüğünde) koloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Tane büyüklükleri elektron mikroskobu ile ölçülmektedir [13, 65].

2. 6. 4. Karbon siyahlarının sınıflandırılması

Karbon siyahları üretim metotlarına ve özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Karbon siyahları, fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak isimlendirilen üretim sisteminin ürünleridir.

2.6.4.1. Fırın siyahları

Orta büyüklükte, tanecik büyüklüğü 18–85 nm arasında olan karbon siyahlarının elde edilmesinde kullanılırlar. Ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200–1600 °C sıcaklıkta yakılması ile elde edilir. Ürün, önce filtre edilmekte, sonra siklon ayırıcılardan geçirilip, uçucu gazlardan ayrıldıktan sonra kurutulmaktadır. PH değerleri 6,5–10 arasında değişmektedir. Fırın siyahları, kauçuk sanayiinin kullandığı temel karbon siyahlarıdır. En bilinen tipleri ISAF, HAF, FEF, GPF ve SRF'tir. Son harf "F" İngilizcede fırın anlamına gelen "Furnace" dan gelmektedir [22, 66].

2.6.4.2. Kanal siyahları

Diğer bir adıyla, baca siyahlarıdır. Tümüyle doğal gazdan, *karbon siyahı* elde edilmesine dayanır. Bu metotla üretilen karbon siyahı doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılmasıyla elde edilir. Verimi düşük olması ve çevre kirliliğine yol açması sebebiyle sınırlı miktarlarda üretilmektedir. Asidik özelliğe sahiptir. PH değeri yaklaşık 5 civarındadır [9]. Tane büyüklükleri 15–40 nm arasındadır. Bu yüzden matbaa mürekkeplerinde ve suda çözünen boya yapımında kullanılır. En önemli tipleri EPC ve MPC dir. Sonundaki “C” harfi İngilizcede kanal anlamına gelen “Chanell” den gelmektedir [22, 66].

2. 6. 4. 3.Termal siyahlar

Hidrokarbonların ısı tesiri ile bozunması sonucu elde edilen karbon siyahlarıdır. Orta tane büyüklüğünde karbon siyahı elde edilmesinde kullanılır. Bunlara örnek olarak FT ve MT karbon siyahları verilebilir. Sonundaki “T” harfi İngilizcede ısı anlamına gelen “Thermal” kelimesinden gelmektedir.

Asetilen siyahı da termal siyahı türlerindedir. HAF tipi karbon siyahı özelliklerine benzemektedir.

Karbon siyahı taneleri birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, kümeler oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Kümeleşme ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir [22, 23].

Yüzey aktiviteleri, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen içeren gruplarla ilgilidir. Kanal siyahlarının yüzeyinde fazla oksijen bulunduğundan, yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Fırın ve termal siyahlarında, oksijen miktarı düşük seviyede olduğundan normal yüzey aktivitelerine sahiptir. Fırın siyahları, karbon siyahı üretiminin % 95'ini oluşturmaktadır. Karbon siyahı ihtiva eden vulkanize olmuş kauçuğun özellikleri; karbon siyahının tane büyüklüğüne, yapısına, karbon siyahı oranına ve elastomer tipine bağlıdır. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yani yüzey alanı arttıkça, kopma dayanımı, aşınma ve yorulma dayanımı artar.

Fırın siyahları; petrol ve kömür endüstrisinde yan ürün olarak üretilen sıvı aromatik esaslı hidrokarbonların kısmen yakılması ile elde edilir. İşletme şartlarına bağlı

olarak birçok tipte fırın siyahları üretilebilmektedir. Bunların tane büyüklüğü 14–90 nm arasında değişmektedir. pH değerleri ise 6,5–10 arasındadır [23].

2. 6. 4. 4. Özelliklerine göre sınıflandırma

Tane büyüklüğü; fırın siyahlarının tane büyüklüğü 20–90 milimikron arasında değişmektedir. Kanal siyahları ise 15–40 nm arasında tane büyüklüğüne sahiptir. Termal siyahları, fırın ve kanal siyahlarına göre daha iri tanelidir (170 nm -350 nm)

Karbon siyahı yapısı; karbon siyahı taneleri birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak yığınlar oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Bu yapıyı temsil etmektedir. Yığınlaşma ne kadar fazla ise yapı o derecede yüksektir. Yapı yağ absorpsiyon testi ile tayin edilebilir. Karbon siyahları yüksek, orta veya düşük yapıda olabilirler.

Karbon siyahının yüzey aktivitesi; yüzey aktivitesi, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen ihtiva eden gruplarla ilgilidir. Kanal siyahları yüzeylerinde oksijen miktarı fazla olduğundan, yüksek yüzey aktivitesine sahiptirler. Fırın ve termal siyahlarındaki oksijen miktarı ihmal edilecek seviyede olduğu için normal yüzey aktivitelerine sahiptirler [64].

2. 6. 4. 5. Karbon siyahı özelliklerinin kauçuğun işlenmesine ve ürününe etkileri

Belirli bir tip karbon siyahı seçilirken, işlenebilirlik, istenilen kauçuk özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulur. Genel olarak karbon siyahı özelliklerinin her biri işlenebilir ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir.

Kauçuğun işlenmesinde başlıca, banbury ve mil ile karıştırma, kalenderleme ve ekstrüzyon teknikleri kullanılmaktadır.

Tane büyüklüğü değişimine göre karışımın işleme kolaylığı incelendiğinde tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenmesinin kolaylaştığı görülür. Karbon siyahı

özellikleri, işleme karakteristiklerine etki ettiği gibi, vulkanize edilmiş son ürün özelliklerine de etki etmektedirler [12, 13, 65].

Karbon siyahı miktarı, ağırlıkça 100 birim elastomer miktarına göre, 80 birime kadar kopma dayanımını artırır, bu değerden sonra artan karbon miktarı ile azalmaya başlar. Yırtılma dayanımı 80 birime kadar artar, bu değerden sonra azalmaya başlar. Modül % 200 (% 200 şekil değişim oranına karşılık gelen gerilme değeri) karbon miktarının artmasıyla artar [65].

Karbon siyahı ASTM D-1765 standardına göre tanımlanır. Kodlama 4 haneden oluşur. İlk hanede S veya N harfi bulunur. S harfi yavaş pişen asidik kanal siyahını, N harfi normal pişen nötr veya bazik siyahları gösterir. 2. hane tane büyüklüğü ile ilgilidir. Rakam büyüdükçe, partikül çapı büyür. 3. hane karbon siyahının yapısı ile ilgilidir. 4. hane aynı gruptaki karbon siyahının ikincil özelliklerini ayırt etmede kullanılır.

Tablo 2. 4’de görüldüğü gibi tanecik büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır. ASTM sınıfında gösterilen N harfi normal vulkanizasyonu, N110 dikkate alındığında ise ilk rakam “1” ortalama tane büyüklüğünü ifade etmektedir. Bu iki özelliğin kauçuğu güçlendirme etkileri oldukça fazladır. Takviye özelliği en yüksek olan karbon siyahı türü SAF N110 olmasına rağmen, kauçuk sanayiinde kullanımı oldukça sınırlıdır. Bunun en önemli sebebi, bu karbon siyahının, kauçuk içerisinde homojen dağılımı ve işleme zorluğudur. ISAF N220 ve HAF N330 karbon siyahları, yüksek aşınma ve yırtılma dayanımlarında dolayı oto lastiği imalatında kullanılmaktadır. N550 FEF karbon siyahı, ekstrüzyon işlemleri için geliştirilmiştir. GPF N660 ve SRF N762 türleri daha genel amaçlı karbon siyahlarıdır. Kauçuk karışımına doldurulabilirle ve işlenebilme özelliklerinden dolayı, birçok lastik eşya üretiminde kullanılmaktadır. FT N880 ile MT N990 karbon siyahları, en düşük güçlendirme özelliğine sahip olanlardır; bununla birlikte esneklik, düşük kalıcı deformasyon ve ısıya dayanıklı mamullerin üretiminde kullanılmaktadır. Belirli bir tip karbon siyahı seçerken işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulmalıdır. Genel olarak karbon siyahı özelliklerinin her biri işlenebilirlik ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir.

Tablo 2.4 ASTM sınıfında gösterilen karbon siyahının tane büyüklüğü ve yüzey alanı

ASTM Sınıf	İsmi	Özelliği	Tane Büyüklüğü nm	Yüzey Alanı (cm ² /g)
N110	SAF	Üstün aşınma	11-19	125-155
N220	ISAF	Orta üstün aşınma	20-25	110-140
N330	HAF	Yüksek aşınma	26-30	70-90
N440	FF	İnce fırın siyahı	31-39	45-69
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon siyahı	40-48	36-52
N660	GPF	Genel amaçlı siyahlar	49-60	26-42
N762	SRF	Yarı kuvvetlendirici siyahlar	61-100	17-33

Karbon siyahları için tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenebilirliği kolaylaşmaktadır. Aksine mekaniksel özellikleri arttırmak için tane büyüklüğünün küçük olması istenmektedir.

2. 6. 5. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri

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

Çok çeşitli mineral dolgu maddeleri bulunmakla birlikte genel olarak;

1. Aktif dolgu maddeleri (Güçlendirici)
2. Yarı aktif dolgu maddeleri (Kısmen güçlendirici)
3. İnaktif dolgu maddeleri (Güçlendirici etkisi olmayan) olarak üç kısma ayrılabilir.

Ayrıca kimyasal yapılarına, tabii ve sentetik menşeli olmalarına ve elde edilmiş metotlarına göre de aşağıda gösterildiği gibi bir sınıflandırma yapmak mümkündür.

2. 6. 5. 1. Güçlendirici etkisi olanlar

Örnek olarak çöktürülmüş silikalar verilebilir.

2. 6. 5. 2. Silikalar

Cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata, daha sonra su ile çözülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülür. Sodyum silikat, sülfürik asitle reaksiyona girerek, amorf silikayı oluşturur. Ortamdan süzülerek ayrılan silika kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tanecik büyüklüğüne ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir; bu sebepten, karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahiptirler. Örnek olarak, Hi Sil 233 verilebilir. Bu silika 20 – 25 µm arası tanecik büyüklüğüne ve 150 cm²/g yüzey alanına sahiptir. Bu özellikleri ile ISAF N 220 karbon siyahı özelliklerine benzemektedir. Toplam yüzey alanının artması, kopma, aşınma ve yırtılma dayanımları arttırmakta ve güçlendirme etkisi yapmaktadır.

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

Silika (silisik asit) iki yöntemle sentetik olarak elde edilir. Alkali silikat çözeltilerinden asitlerle kontrollü olarak çöktürülerek elde edilen çöktürülmüş silika, çok ince taneli olup, yüksek aktiviteye sahiptir. Silisyum tetraklorürün yüksek sıcaklıkta hidrojen ve oksijen ile reaksiyonundan elde edilen koloidal silika daha ince taneli olup çöktürülmüş silikaya göre daha aktiftir. Ancak daha pahalıdır. Kauçuk ile karıştırılırsa kolaylıkla dispersiyeye olur. Silika tane yüzeyleri kuvvetli polar özellik göstermekte olup vulkanizasyonda diğer bileşiklerin yüzeylerine absorbe ederler. Böylece vulkanizasyonu hızlandırmak için reçetelere dietilen glikol ilavesi yapılmalıdır. Beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Piyasada Hi-Sil 223, Vulkasil, Ultrasil VN3, CAB, O-SİL, Aerosil ticari isimler altında satılmaktadır.

2. 6. 5. 3. Sodyum alüminyum silikat (ZEOLEX)

Zeolex, sert kilden elde edilen, hidratize sodyum alüminyum silikattır. Rejenere edilmiş kil gibi düşünülebilir. Çok küçük tanelidir. Kuvvetlendirici etkisi daha iyidir. Zeolex, kalsiyum silikatla aynı özelliklere sahiptir. Ancak daha iyi karışma özelliği vardır. Kuvvetlendirme etkisi, çöktürülmüş silikaya yakındır.

2. 6. 5. 4. Kalsiyum silikat

Kalsiyum silikat, sodyum silikat çözeltilisine kalsiyum klorür çözeltilisi karıştırılıp, çökeltilerek elde edilir. Kalsiyum silikat ince taneli olup, iyi kuvvetlendirme özelliğine sahiptir. Piyasada Silene EF ticari ismi ile satılmaktadır.

2. 6. 5. 5. Kısmen güçlendirici özelliğe sahip olanlar

Örnek olarak kaolen, sodyum alüminyum ve silikat verilebilir.

2. 6. 5. 6. Kaolen (koalin)

Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri içerisinde tüketim bakımından en çok kullanılanıdır. Kısmen güçlendirici özelliğe sahiptir. Sertlik, kopma dayanımı ve aşınma değerleri üzerinde belirli bir etkinliği vardır. Kauçuk sanayiinde sert kaolenler ve yumuşak kaolenler olmak üzere iki tipte kullanılmaktadır. Sert kaolenler, yumuşak olanlara göre daha fazla kopma dayanımı ve modülüs değerleri vermektedir. Sert kaolenlerin yüzey alanları 22-26 cm²/g iken, yumuşak olanların yüzey alanı 8 - 15 cm²/g dir. Kauçuk karışımlarına oldukça kolay katılabilmektedir. Yumuşak kaolenin tane büyüklüğü 2 µ üzerindedir. Sert kaolen daha beyaz renktedir ve tane büyüklüğü 2 mikrondan küçüktür. Sert kaolen kalsine edilirse rengi daha beyaz olur ve kuvvetlendirici tesiri artar. Asidik özelliğe sahip olduğundan, vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler. Sert ve yumuşak kil asitlere dayanıklı olduğundan tank kaplama karışımlarında kullanılabilir.

2. 6. 5. 7. Sodyum Alüminyum Silikat

Kaolenden türetilmiş dolgu maddelerdir. Kaolene göre daha ince tanelidir; bu sebepten kauçukta daha fazla güçlendirme etkisi yaparlar. Kolay karışabilme özelliğinde olup, iyi yırtılma dayanımı ve elastikiyet özellikleri vermektedir. Örnek olarak Zeolex 23 verilebilir.

2. 6. 5. 8. Kalsiyum Silikat

Sodyum silikat çözeltisine kalsiyum klorür çözeltisi karıştırılıp, çökeltilerek elde edilir, ince taneli olup, kuvvetlendirici özelliğe sahiptir

2. 6. 6. Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri

2. 6. 6. 1. Kalsiyum karbonat (Tebeşir)

Doğal kalsiyum karbonat en çok kullanılan ucuz bir dolgu maddesidir. Kuvvetlendirici özelliği yoktur. Tabiatta bol miktarda kireç taşı adıyla bulunmaktadır. Kireç taşı yaklaşık 30 µm. tane büyüklüğüne kadar öğütülerek, reçetelerde fiyat düşürücü olarak kullanılmaktadır. Öğütme yaş veya kuru yöntemle yapılmaktadır. Yaş yöntemle daha düzgün ve 1–2 µm büyüklüğünde taneler elde edilmektedir. Öğütülmüş kalsiyum karbonatın işlenmesi kolaydır, diğer dolgular gibi absorpsiyon özelliği yoktur, bu nedenle reçetelere yüksek oranda ilave edilebilir. Bununla yapılan ürünlerin yırtılma ve aşınma dirençleri zayıftır. Ürünlerin modülüs ve sertliği düşüktür.

Kalsiyum karbonat çöktürme yöntemiyle sentetik olarak da elde edilir. Bu yöntemle elde edilen kalsiyum karbonat çok ince tanelidir ve 0–0,4 µm büyüklüğündedir. Çöktürülmüş kalsiyum karbonat ile yapılan ürünler daha iyi yırtılma direncine sahiptir. Kalıplama tekniği ile elde edilen ürünlerin üretiminde kullanılabilir.

2. 6. 6. 2. Kil

Kil, tabiatta bulunan feldspat ve alüminyum silikat (kaolen) minerallerinin ısısal parçalanmasından elde edilir. Kalsiyum karbonat gibi en çok kullanılan beyaz bir dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliğini artırır ve orta derecede aşınma direnci vererek dayanıklılığı artırır. Kilin kopma dayanımına etkisi kalsiyum karbonata göre daha azdır, ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlarda kopma dayanımı ve modülüs yüksektir. Kil düz tabakalı bir yapıya sahip olduğu için modülüs ve sertlik özelliklerine etki eder. Bu etki kilin yumuşak ve sert oluşuna göre farklılık gösterir. Killer; asidik özelliğe sahip olduğundan vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler.

Bunu önlemek için karışım reçetelerine az oranda trielonamin veya dietilenglikol ilave edilmelidir; asitlere dayanıklı olduğundan tank kaplama karışımlarında mekanik ürünlerde, hortum, döşeme ve ayakkabı tabanı üretiminde kullanılır. Sert kil kalsine edilirse, kuvvetlendirici etkisi de artar [67].

Kalsinasyon işlemi maddenin içindeki suyun uzaklaştırılmasıdır, bu tür renk ve elektrik özelliklerin önemli olduğu yerlerde kullanılır.

Daha fazla kuvvetlendirme etkisi sağlamak için kilin taneleri silan, amin, polibutadien gibi kimyasal bileşikler ile kaplandığı takdirde iyi kalitede mekanik ürünlerin üretiminde kullanılabilir.

2. 6. 6. 3. Talk

Talk, kimyasal bileşim olarak magnezyum alüminyum silikattır. Talk tane yapısına göre ya tabakalı veya granül iğne lifli tanelerin birleşimi şeklinde olabilirler. Birinci yapıdaki yani tabakalı (Platy Talc) biraz pahalı olmasına rağmen, yüksek mekaniksel ve elektriksel özellikler verir. Rutubet tutmaları çok düşüktür [67].

Vulkanizasyona dayanımı ve modülüs değerleri kalsine edilmiş killerle yapılanlardan daha yüksektir. Ancak hidratize silikatlardan düşüktür. İkinci yapıdaki yani granül iğne lifli tanelerden oluşan talk, inert bir dolgu olarak kullanılır.

2. 6. 7. Salt dolgu maddeleri

Maliyeti düşürmek amacıyla kullanılan bu dolgu maddelerinin en önemlisi tebeşirdir. Tebeşirin hiçbir kuvvetlendirici etkisi olmadığından kuvvetlendirici ve yarı kuvvetlendirici dolgu maddeleri ile birlikte kullanılır. Baryum sülfat yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı ($4,3 \text{ g/cm}^3$) karışımın ağırlığını arttırmak amacıyla kullanılır. Ayrıca asitlere dayanımı iyidir. Talk (magnezyum silikat) da karışımın aside dayanımını artırır ve iyi direkt özellikleri verir [64].

2. 6. 8. Diğer dolgu maddeleri

Selüloz ve aramid gibi kısa fiberler yöne bağlı bir kuvvetlendirici etkisi vardır, özellikle ekstrüzyonda kullanılırlar. PVC, NBR elastomerlerde ozon ve yakıta karşı dayanımını arttırmak için kullanılır.

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

2. 6. 9. Beyaz ve renkli pigmentler

En çok kullanılan beyaz pigment titanyum dioksittir. Beyaz pigmentler içerisinde en yüksek refraktif indekse, kimyasal, mekaniksel dayanıma sahiptir.

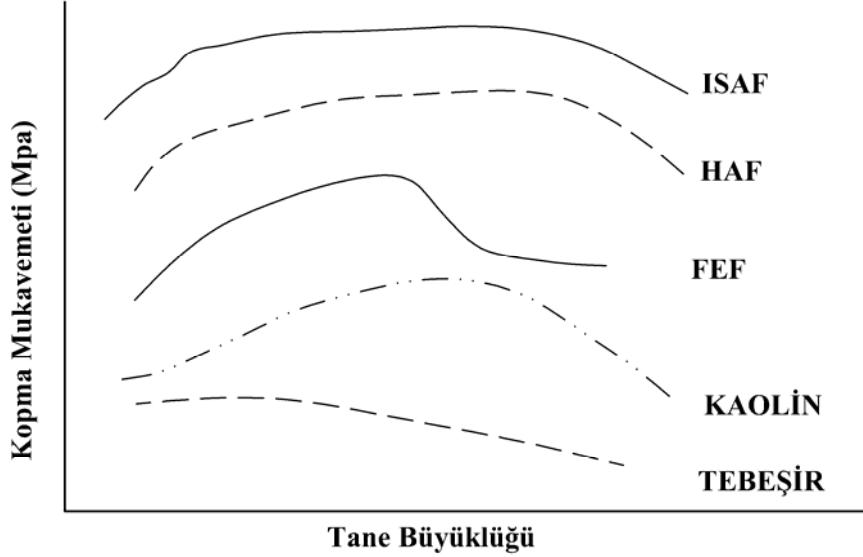
Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. İnorganik pigmentler ucuz olmakla beraber renkleri donuktur. Organik pigmentler ise pahalıdır. Ancak daha parlak renklidirler.

En çok kullanılan renkli pigmentler; Antimon sülfür (kırmızı, portakal rengi), kadmiyum sülfür (koyu kırmızı, portakal, sarı), krom oksit (yeşil), demir oksit (koyu kırmızı), ultramarin mavisi'dir.

2. 6. 10. Dolgu maddelerinin güçlendirme etkileri

Üzerinde durulması gereken konu, tanecik büyüklüğü küçüldükçe ve yüzey alanı arttıkça, maddenin kauçuk içerisinde homojen dağılımı güçleşmektedir; bu yüzden gerekli enerji miktarı artmakta ve yüksek viskozite sebebiyle proses şartları zorlaşmaktadır. Bu tür işleme zorlukları ekstra maliyetlere sebep olmaktadır. Diğer taraftan kauçukla ilgili şartnameler de genellikle yüksek mekaniksel özelliklerin

sağlanması istenir. Şekil 2.13’de bazı dolgu maddelerinin tane boyutunun kopma dayanımı üzerine etkileri görülmektedir.



Şekil 2.13 Bazı dolgu maddelerinin tane büyüklüğünün kopma dayanımı üzerine etkisi.

Karışımı kolaylaştırmak için, mekaniksel özelliklerden ödün vermek mümkün değildir. Sonuçta proses şartları ile mekaniksel özellikleri optimum bir noktada buluşturan bir denge sağlanmalıdır.

2. 7. Vulkanizasyon (Çapraz Bağlama)

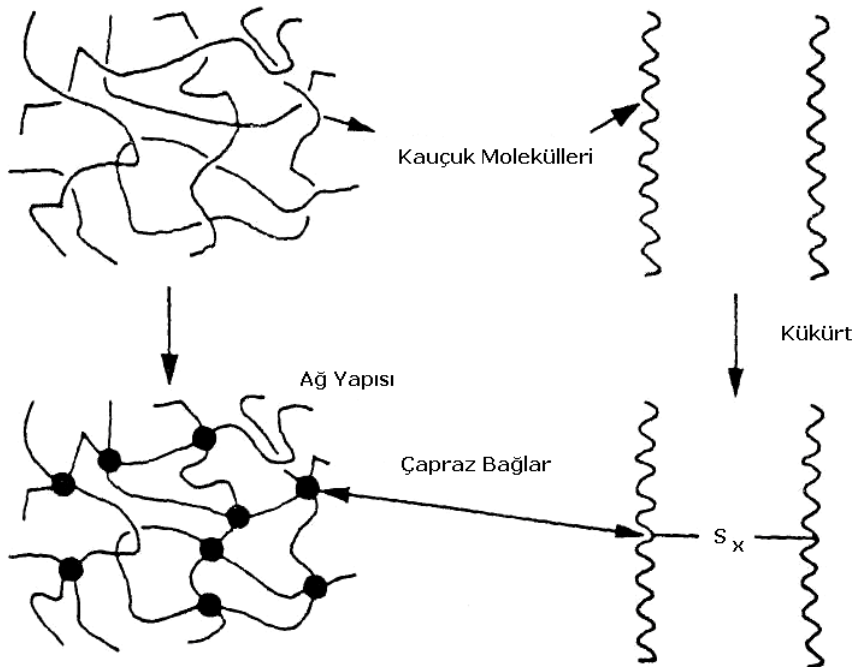
Charles Goodyear 1839 yılında, doğal kauçuğun kükürtle reaksiyona girmesi sonucu özelliklerinin değiştiğini keşfetti, fakat bu prosesi işletemedi. Bu proses Thomas Hancock tarafından 1843 yılında Londra'da sonuçlandırıldı ve Roma ateş tanrısından esinlenerek, vulkanizasyon adı verildi [12, 23].

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 vs.) 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. Şekil 2.14’de kauçuk molekülleri ve kauçuk moleküllerinin kükürt ile yaptıkları çapraz bağlar görülmektedir.



Şekil 2.14. Kauçuk molekülleri ve kauçuk moleküllerinin kükürt ile yaptıkları çapraz bağlar [23].

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.

Vulkanizasyon derecesi veya çapraz bağ yoğunluğu olarak isimlendirdiğimiz, oluşan çapraz bağ sayısı, kauçuğun moleküler yapısına, kullanılan kimyasala ve aktivitesine ve reaksiyon zamanına bağlı olarak değişir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça, belli bir deformasyon sağlamak için gerekli olan, gerilim değeri olarak isimlendirdiğimiz kuvvette artar [13, 59].

2. 7. 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 pişirme süresi 2–3 dakikalara inmiştir. Tablo 2.5’de çapraz bağ yoğunluğunun elastomer özelliklerine etkileri görülmektedir.

Tablo 2.5.Çapraz bağ yoğunluğundan çok etkilenen ve daha az etkilenen elastomer özellikleri [23]

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	

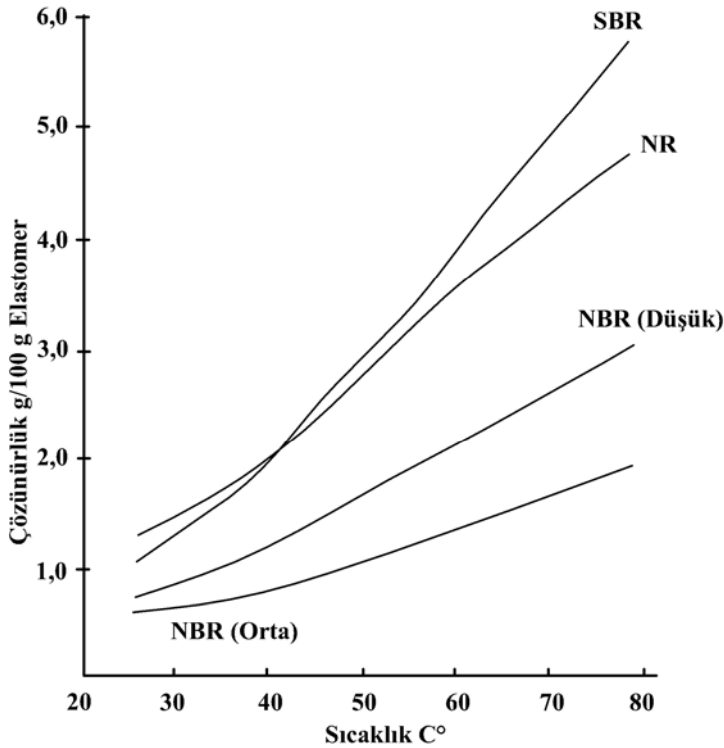
Serbest kükürt 2–3 phr azaltarak mekaniksel ve performans özelliklerinde iyileşmeler sağlar. Tablo 2.6’da vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları görülmektedir.

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 2.6. Vulkanizasyon maddeleri ve kullanım oranları.

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

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. Şekil 2.15’de kükürdün sıcaklığa göre NR, NBR, SBR tip kauçuklardaki çözünürlüğü görülmektedir.



Şekil 2.15. Kükürdün NR, NBR, SBR tip elastomerlerdeki çözünürlüğü [22].

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. 7. 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 kasma yapar. Dinlendirilmiş hamurda görülen beyazlık bundan ileri gelmektedir [55]. Bu kasma hamurun birbirine yapışmasını önler. Bu problemi gidermek için çözünmez kükürt diye isimlendirilen (karbon sülfürde % 65–95 çözünmeyen) kükürt çeşidi kullanılır.

2. 7. 3. Hızlandırıcıların (akseleratör) 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 [12].

Tiazol grubundan bir hızlandırıcı (MBT) bir aminle birleşip sulfenamidi meydana getirir. Sulfenamidin reaksiyon öncesi parçalanması gerekir. Bu süre çalışma güvenliğini sağlar. Parçalanan sulfenamidin yerinde artık çok hızlı olan tiazol + amin kombinasyonu vardır. Böylece eğirinin eğimi dikleşir ve hızlı reaksiyon oluşur [13].

Yanma zamanının uzunluğu kükürt halkalarının daha fazla parçalanmaları ve sonuçta kükürdün bir atoma kadar düşmesini sağlar. Oluşan köprüler kısılır, 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 [22]. Tablo 2.7’de kükürtlü pişirme sistemi ile vulkanizasyon işleminde kullanılan katkıları görülmektedir.

Tablo 2.7. Kükürtlü pişirme sistemi ile vulkanizasyon [13]

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	Çinkooksit 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 işleme denir [68]. Genelde ve en basit şekilde kauçuk vulkanizasyondan sonra şu değişiklikleri gösterir;

- 1.Yapışkanlığın önlenmesi
- 2.Çekme kuvvetinde artma
- 3.Solventlerde çözünmede azalışı
- 4.Soğukta akma ve plastiklikte azalma
- 5.Elastik artışı
- 6.Sıcaklık hassasiyetinde azalma

2. 7. 4. Süreç ve üretim

Kauçuk parçaların üretimi şu kademeleri içerir:

2. 7. 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. 7. 4. 2. Kükürtleme (Vulkanizasyon)

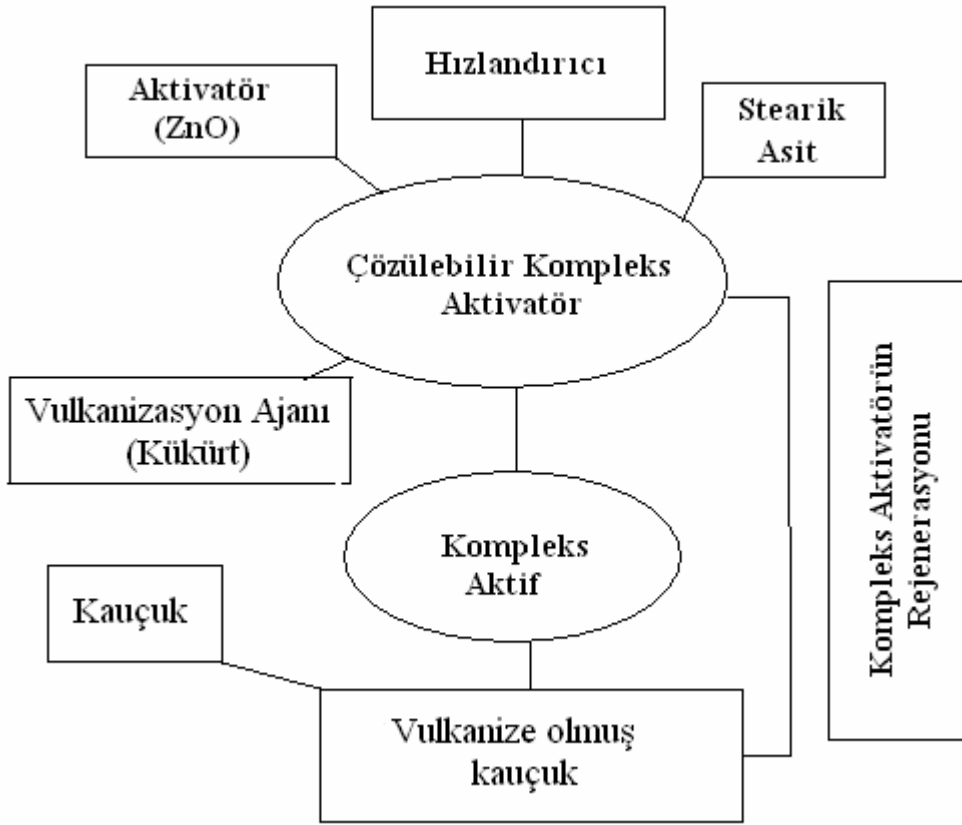
Elastomer malzeme üretebilmek için en yaygın kullanılan kükürtleme yöntemi: Elektrik, ışın, ısıtılmış buhar ya da kızgın yağla ısıtılan ve hidrolik preste plakalar arasına konulan kalıbın içine yerleştirilen kauçuk karışımı sıcaklık ve basınç etkisiyle kükürtlenir.

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

2. 7. 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 ışınlar ya da iyonlaştırıcı ışınım etkisiyle de sağlanabilir. Kükürtleme kauçuğun gerçek esnekliğini, 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, çözünürlüğü 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. Şekil 2.16'da vulkanizasyonun genel şeması gösterilmiştir [22, 69].



Şekil 2.16. Vulkanizasyon mekanizması

2. 7. 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 [70].

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 [23, 71].

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 ısı dayanımı çok iyi, özellikle sıcakta basma kuvveti altında kalıcı deformasyonu düşüktür [22, 71].

2. 7. 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 [72].

Formofenolik reçinelerle ve kionin dioksinlerle vulkanizasyon; özellikle butil kauçuklara (IIR) iyi ısı dayanımı (160 °C) özelliği kazandırmak amacıyla kullanılır. Fakat pişme süreleri çok uzundur [23, 73].

Amin ve metal oksit sabunlan ile vulkanizasyon, ACM (poliakrilik kauçuk) ve EACM (etilen akrilat kauçuk) elastomerlerde kullanılır [14, 74].

2. 7. 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. 7. 7. Hızlandırıcılar

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

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

2. 7. 8. Geciktiriciler

Vulkanizasyonu geciktirerek erken kavrulmayı engelleyen ve süreç işlemlerine süre tanıyan maddelerdir.

2. 7. 9. 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. 7. 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 kullanılabilir ve leke bırakmayan tek bir koruyucu madde bulunmamaktadır. Etkili koruyucular genellikle daha fazla leke bırakma özelliğine sahiptir.

2. 7. 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 çatlama hızını kolaylaştırır. Parafin ve mikro-kristalin vaklar, p-fenilen diaminler en çok kullanılan ozon koruyuculardır. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşması için gereken kritik enerjiyi yükselterek çatlak oluşumunu ve oluşan çatlakın ilerleme hızını yavaşlatır.

2. 7. 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 bulunmaktadırlar.

2. 7. 13. Reçineler

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

2. 7. 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 arttırlar.

Diğer katkı maddeleri de (şişiriciler, pigmentler, yağlayıcılar v.s.) ihtiyaç olduğunda ilave edilebilirler.

Kauçuk hamurunda kullanılan katkı maddelerinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması istenir [75];

1. İşlevlerini etkili bir şekilde yerine getirmeli,
2. Proses şartlarında bozulmamalı,
3. Kuma ve çiçek açma yapmamalı,

4. Başka katkı maddelerinin işlevlerine engel olmamalı,
5. Ucuz olmalı,
6. Zehirli olmamalı.

2. 7. 15. 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, Benzoil, Di-tertiobutil) kullanılmaktadır [12, 73].

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. Trietil siyanürat, bismaleimid ve akrilik ester en çok kullanılan kimyasallardır [23].

2. 7. 16. 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. 7. 16. 1. Kimyasal kolaylaştırıcılar

Doğal kauçuk ve yüksek akmaz olan yapay kauçukların işlenmesi zordur. Özellikle doğal kauçuk oldukça karmaşık bir polimer yapısına sahiptir. İşlenebilme 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 akmazlığı düşer. Bu işleme "peptitleştirme" denir. Aromatik merkaptanlar, fenil hidrazin tuzları peptitleştiricilere örnektir.

2. 7. 16. 2 Fiziksel kolaylaştırıcılar

Bu bağlamda, yumuşatıcılar parçanın mekaniksel özelliklerine önemli ölçüde etki yapar. Özellikle uzama, düşük sıcaklık özellikleri, elektriksel iletkenlik, kullanıldığı sıvılardaki hacimsel değişme üzerinde etkilidirler [75]. 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. 7. 16. 3.Yumuşatıcılar (Yağlar)

Doğal veya sentetik kauçuklar ilk hallerinde uzun zincirli molekül yapısında oldukça serttir. Eğer kauçuk bir merdaneden 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 [12, 23, 76].

Yumuşatıcılar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir;

- a. Hayvansal kökenliler: Stearik asit dışında günümüzde kullanılmamaktadır.
- b. Bitkisel kökenliler: Palmiye yağı, ayçiçeği yağı, keten yağı, kolza yağı, çam katranı.
- c. Kömür katranı türevleri: Özellikle Kumaron reçineleri ve katran.
- d. 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.
- e. Sentetik organik bileşikler: Esterler, eterler ve eter-tio-eterler. Bu yumuşatıcılar polar yapıda olduğundan, NBR, CM, CSM gibi polar elastomerlerde kullanılırlar.

2. 7. 16. 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 [77].

2. 7. 17. Diğer kimyasallar

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

2. 7. 18. Mastikasyon ve mastikleştiriciler

Kauçuğun işlenmesinde, yani kauçuk karışımının hazırlanmasında ham kauçuğun viskozitesi önemli rol oynar, aynı karışımda 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 sabunlan 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 [78].

Ayrıca aktivatör içeren mastikleştiriciler de mevcuttur. Gerek enerji tasarrufu, gerekse zaman açısından doğru mastikleştirici seçilmelidir [23, 76].

2. 7. 19. Koruyucu (Kimyasallar) ajanlar

Koruyucu kimyasallar yukarıda sözü edilen 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 [77].

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

Parafenilen diaminler; ozon dâhil farklı etkenlere karşı iyi sonuç verirler [12, 74].

Aminler ve amin türevleri, 90k kuvvetli antioksidanlardır. Isı ve tekrarlanan gerilme etkenlerine karşı iyi sonuç vermelerine rağmen, antiozonan değildirler [77].

Fenol türevleri, Amin türevlerine göre daha zayıf koruyuculardır. Özellikle ozona karşı hiçbir faydası yoktur. Fakat leke verme özelliği olmadığından, açık renkli elastomerlerde kullanılırlar [23].

2. 8. Organik Dolgu Maddeleri

2. 8. 1. Stiren reçineleri

% 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. 8. 2. 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. 8. 3. 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 [23, 78].

2. 8. 4. 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 [79].

Oda sıcaklığında kararlı, yüksek sıcaklıklarda gaz çıkaran kimyasallar olan şişiriciler, süngerli kauçuklar elde etmek için kullanılmaktadır. Diazoaminobenzen (DAB), azodikarbonamid (ADC), benzosulfohidrazid (BSH) önemli şişiricilerdendir [12, 79].

Bitkisel yağ kökenli bir kauçuk olan faktis, ekstrüzyon ve kalenderleme hızlarını artırır, 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 [23].

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 [23, 79].

2. 9. 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, kırılma hale gelme, yapışkan hale 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 [78].

2. 10. 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, kırılma hale gelme, kabuklaşma gibi hallerde meydana gelebilir. Yaşlanma, yorulmayı da kapsar. Polimer'deki 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 kırılma eğilimine yol açabilir.

Tablo.2.8. Elastomerlerin bozulmasındaki etkenler [23, 79].

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 2.8’de 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. 11. Yaşlanmaya Sebep Olan Dış Etkenler

2. 11. 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 [13, 24].

2. 11. 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 [79].

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. 11. 3. Ozon 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 çatlamaktadır [78].

2. 11. 4. Işık ve hava şartları

Güneş ışını, özellikle ultraviyole ışınlar, kauçuk yüzeyinde oksijenin tesirini artırarak 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. 11. 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 [13].

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

2. 11. 6. Zehirli metaller

Kauçukta çözülebilen nikel, bakır, kobalt, mangan ve demir gibi bazı ağır metal bileşikleri oksidasyon katalizörleri olarak etki ederek yaşlanmayı hızlandırırlar. 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 [12, 78].

2. 12. Kauçuk Prosesleri

Kauçuktan imal edilmiş eşya parçalarının hemen hepsi organik ve inorganik malzemelerin ezilmiş ve sakızlaşmış elastomere karıştırılarak ve sonrasında vulkanize edilerek elde edilir. Bu süreç plastik, poliüretan gibi benzer polimerle çalışmaktan daha uzun ve zor çalışmayı gerektirir.

Her zamanki kullanılan ilave malzemelerin, teknik özelliklerin elde edilebilmesi ve ekonomi sağlaması için titizlikle seçilmesi gerekmektedir. Her geçen gün artmakta olan teknolojik gelişmeler kauçuk parçaları, daha verimli olmaya zorlamakta hatta mecbur tutmaktadır. Tekerlek lastiği, hortumlar, kayışlar ve diğer kauçuk parçalar bugünkü teknoloji ve kalitede olmasa otomotiv sanayi, beyaz eşya sanayi bugünkü gibi verimli olmaları şüpheliydi. Kalitesi daha az önemli veya önemsiz kauçuk parçalar ekonomi sağlamak için hurda lastikten elde edilen rejenere inert dolgular veya yağlar ile ucuzlatılabilse de işleme sürelerindeki titizlik değişmeyecektir [23].

İşletmenin kapasitesi küçükte olsa kullanılan ekipman ağır makine sınıfına girer. Önce karışım hazırlanır sonra şekillendirilir ve en sonunda vulkanize edilir(pişirilir). Elde edilen ürünün cinsine ve yapılışına göre değişen çapak temizlemek veya yüzey parlatmak gibi işlemlerden geçerek ambalajlanır.

Kauçuk mamullerin imalatı iki aşamada gerçekleşir. Önce belli formülasyona göre karışım hazırlanır. İkinci aşamada ise karışımın ekstrüzyon, kalenderleme ve

kaplama yöntemi ile şekillendirilmesidir. İşlem vulkanizasyon ile tamamlanır. Bazı mamullerde vulkanizasyon sonrası bitirme işlemleri yapılır.

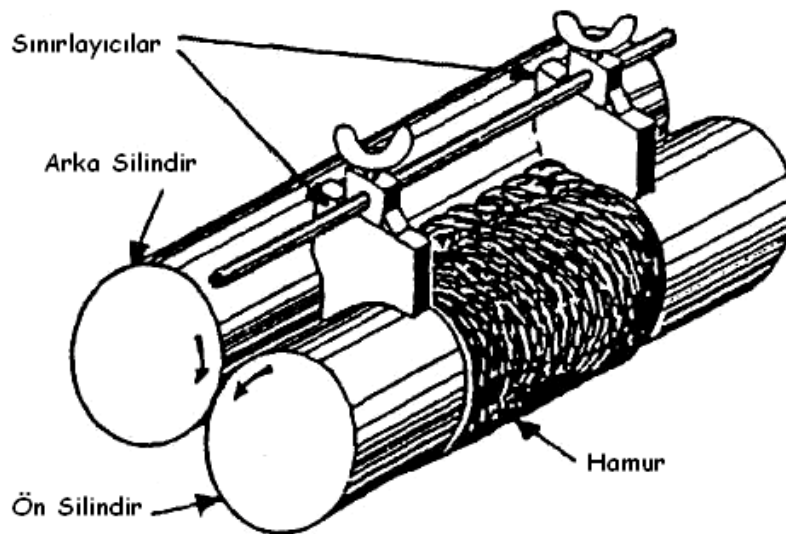
2. 12. 1. Karıştırma

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

Karıştırmadan maksat; karışımı oluşturan malzemelerin en az değişiklikle kauçuk karışımını oluşturmasını sağlamak, tozların homojen bir dağılım yapmalarını sağlamak ve işlemin çabuk ve ucuz olmasını sağlamaktır.

2. 12. 1. 1. Açık karıştırıcılar

Açık karıştırıcılar, kauçuk sanayinde kullanılan en eski tip karıştırma makineleridir. Birbirlerinden çok az farklı hızlarda ters yönde dönen iki silindirden oluşur. Şekil 2.17’de açık karıştırıcı gösterilmiştir. Silindirlerin açıl hizalarının oranı, sürtünme kat sayısı olarak adlandırılır. Doğal kauçuk gibi, ön plastifikasyon işlemi gerektiren kauçuklar için 1,10–1,25 arasında değişir. İşleme alınması zor olan bazı sentetik kauçuklarda 1’e yakın değerler kullanılır veya açık karıştırıcılar kullanılmaz [78].



Şekil 2.17. Açık karıştırıcı

Açık karıştırıcılarda arka silindir sabitken, ön silindir silindirler arası mesafeyi ayarlayabilmek için hareketlidir. Silindirler soğutmayı ve ısıtmayı sağlamak için oyuk imal edilirler. Yanlardan malzeme kaçışını engellemek için, hamur sınırlayıcılar vardır. Açık karıştırıcılarda, gerek makine, gerekse operatör emniyeti açısından ek tedbirler alınmalıdır [23, 79].

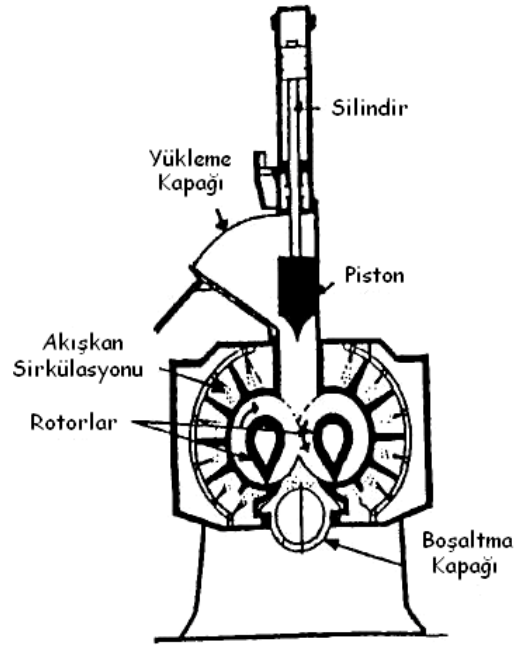
Açık karıştırıcılar, silindirlerin boyutlarına göre tanımlanır. Örneğin, 500x1000, silindirin dış çapının 500 mm ve uzunluğunun 1000 mm olduğunu gösterir.

2. 12. 1. 2. Kapalı karıştırıcılar (Banbury)

Kapalı karıştırıcılar, içinde iki rotor bulunan bir hazneden oluşmaktadır. Piston ile hareket eden ağırlık ile bileşenler hazneye basılır. Üstte doldurma, altta da boşaltma kapakları bulunur. Şekil 2.18’de iç karıştırıcı gösterilmiştir. Banbury ve Werner tipi iç karıştırıcılarda, rotorlar farklı hızlarda döner.

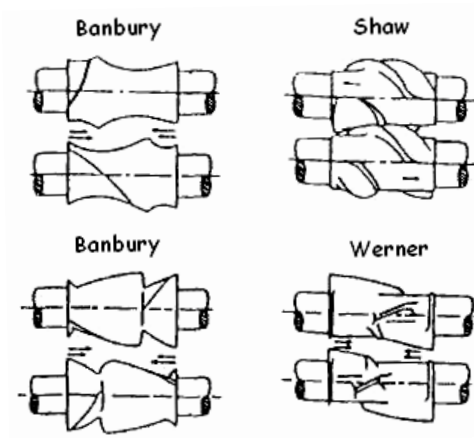
Karıştırma rotorlar ile haznenin kenarları arasında yapılır. İşlem tamamlandığında alt kapak açılır ve karışım boşaltılır. Intermix ve Shaw tipi iç karıştırıcılarda ise, rotorlar aynı hızlarda döner ve karıştırma işlemi rotorlar arasında sıkıştırma ve gevşeme ile gerçekleşir. Şekil 2.19’da farklı rotor tipleri gösterilmiştir. İç karıştırıcıların kapasitesi, 1 lt ile 500 lt arasında değişmektedir [22, 79].

Vidalı karıştırıcılarda, açık ve iç karıştırıcılardan farklı olarak, karıştırma işlemi süreklidir. Süreklilik maliyeti düşürür. Vidalı karıştırıcılar aslında bir ekstrüzyon makinesidir. Vidalı karıştırıcılarda kullanılacak elastomerin toz halinde olması gerekmektedir. Bu durum açık karıştırıcıların gelişmesindeki ön şarttır. Günümüzde bazı doğal kauçuk çeşitleri, NBR ve CR toz haline getirilebilmektedir. Ayrıca vidalı karıştırıcılar, diğer karıştırma makineleri kadar sağlam yapıda değildir [24].



Şekil 2.18. Banbury Tipi Kapalı Karıştırıcı [10]

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



Şekil 2.19 Çeşitli İç Karıştırıcıların Rotor Tipleri [24]

Karıştırma işlemi direkt veya ters yöntemi ile yapılır. Direkt yöntemde, ilk önce elastomer, antioksidan madde ve çinko oksit konulur 2 dk'da sırasıyla kuvvetlendirici dolgu maddesi, stearik asit ilave edilir. 5 dk.'da kuvvetlendiricinin geri kalanı ve plastifiyan konulur. İşlem 7 dk'da 110 °C -150 °C arasındaki sıcaklıklarda tamamlanır ve karışım boşaltılır. NR, SBR, CR ve NBR kauçuklar direkt yöntemle karıştırılır. Ters yöntemde ise, ilk önce sırasıyla kuvvetlendirici dolgu maddeleri, aktivatörler, antioksidan, plastifiyan, kuvvetlendiricinin geri kalanı ve elastomer konulur. İşlem 4 ile 5 dakika sonunda tamamlanır ve karışım boşaltılır. EPDM, IIR, CM, EAM kauçukları ters yöntem ile karıştırılır. Direkt yöntem veya ters yöntem ile karıştırma işlemi, genellikle açık karıştırıcılarda pişiricilerin verilmesi ile tamamlanır [23].

Karıştırma işleminden sonra, karışım, Batch Off adı verilen otomatik sistemlerde suyla soğutulur, yapışmayı önleyici talk veya stearat ile sıvanır, kurduktan sonra istenen bant kalınlıklarında kesilir.

2. 12. 2. Ön şekillendirme işlemleri

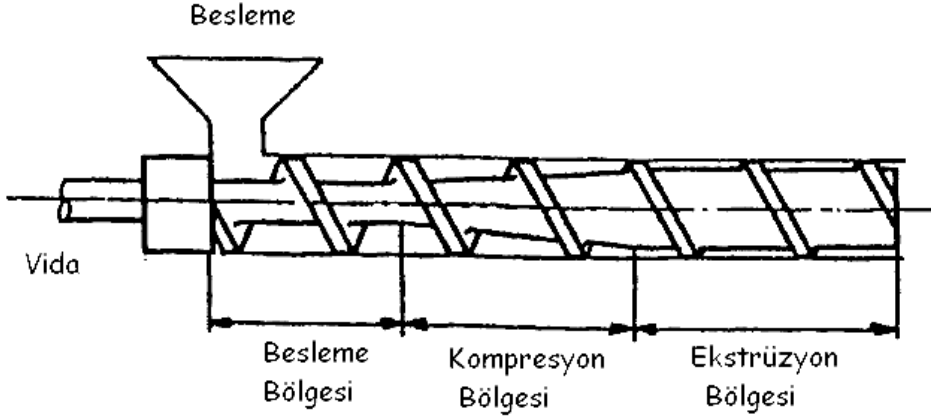
Karıştırma işlemi bittikten sonra elde edilen tabaka şeklindeki kauçuk karışımı bir sonraki işlemlere daha uygun bir şekle getirilir. Bu ön şekillendirme genellikle ekstruder ya da kalenderleme işlemi ile yapılır.

2. 12. 2. 1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, yarı mamul üretiminde kullanılan en yaygın yöntemdir. Ekstrüzyon ile hortum, sızdırmazlık contası, ayakkabı tabanı, elektrik kablosu gibi mamullerin, daha sonra kaplamada veya şekilli hortumların imalatında kullanılan eboş adı verilen yarı mamullerin imalatı yapılmaktadır. Ekstrüzyon işleminden sonra, vulkanizasyon işlemi yapılır. Ekstrüzyon işleminde ekstruder adı verilen vidalı makineler kullanılır.

Besleme ağzından sevk edilen bant şeklindeki karışım, sonsuz vidanın dişleri tarafından alınır, silindir boyunca ileri sevk edilir. Bu mekanik işlemde meydana

gelen ve gövdeden aldığı ısı ile ısınan yarı erimiş haldeki karışım kalıpta son şeklini alır ve dışarı basılır.



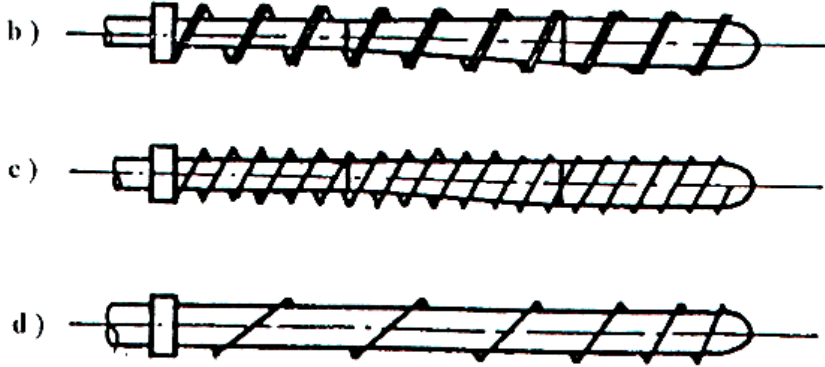
Şekil 2. 20. Ekstrüzyon genel görünüm

Sonsuz vida ekstruderin en önemli parçasıdır. Ekstruder, vida çapına ve uzunluğuna göre tanımlanır. 60–12 D ekstruderi, vida çapının 60 mm ve uzunluğunun çapı 12 katı, yani 720 mm olduğunu gösterir. Şekil 2. 20’de gösterildiği gibi vidanın besleme, sıkıştırma ve ekstrüzyon bölgesi bulunur. Vida düzenli besleme sağlamalıdır. Beslemedeki düzensizlikler basınç farklılıklarına, dolayısıyla kesit farklılıklarına neden olmaktadır. Ayrıca, karışım soğuksa, plastifikasyonu tamamlamak ve karışımı mekanik işleme tekrar homojen hale getirmelidir. Vida boyu uzunluğu arttıkça, besleme daha düzenli, ayna üzerindeki basınç daha fazla ve karışım üzerindeki kesme kuvvetlerinin etkisi daha yoğun olur. Günümüzde 16 D’den büyük vida uzunlukları kullanılmaktadır. Şekil 2. 20’de görüldüğü gibi vidaların, tek ağızlı, çift ağızlı, azalan hatveli ve artan diş çaplı konstrüksiyonları vardır [79].

Ekstruder başlığı üzerinde, malzemeye istenilen profili vermeyi sağlayan ayna bulunur. Boşluklu profil üretiminde bek, dolu profil üretiminde düzgün bir akış sağlamak için konik parça ve vida ile ayna arasında vida tarafından verilen döner akışı durdurmak amacıyla delikli plaka konulur [23].

Doğru ve açılı ekstruder başlıkları vardır. Doğru başlıklar en basit tiptir. Şekil 2.21’de görüldüğü gibi profil vida ile aynı ekseninde çıkar. İntert ihtiva etmeyen her türlü şekil ve kesite sahip profilin ekstrüzyonu mümkündür. Dik başlıklar, açılı başlıkların

en çok kullanılanıdır. Şekil 2.22’de görüldüğü gibi profil vida eksenine dik ekseninde çıkar. Özellikle kablo endüstrisinde çok kullanılan bu tür başlıklarla, kauçuğun bir kabloyu, metal veya tekstil inserti ve bir başka kauçuk profili kaplaması sağlanır [64].



Şekil 2.21. Değişik ekstrüzyon vidaları [23]

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

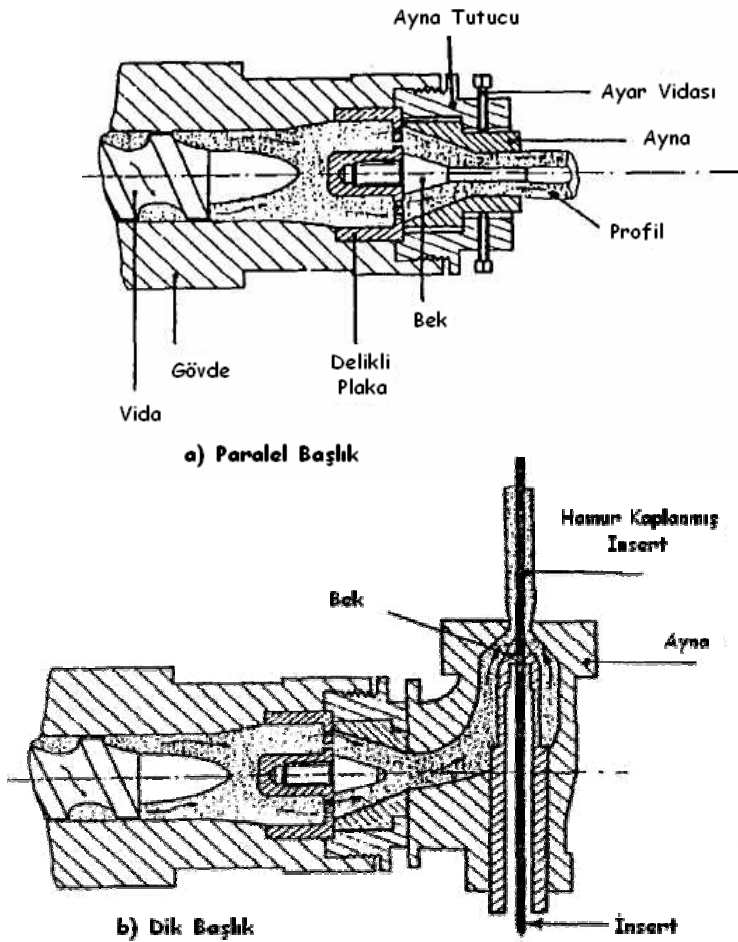
Ekstruderden sonra, profil halen çiğ halde olduğundan kolayca deforme olabilir. Bunu önlemek için aynanın çıkışından hemen sonra, profilin çıkış hızına göre ayarlanan hızlarda dönen çekme bandı konulur. Çekme bandından sonra, kesik vulkanizasyon durumunda profiller kaplara konmadan önce profillerin birbirlerine yapışmasını engellemek için içinde yapışmayı önleyici solüsyon olan soğuma havuzundan geçer. Sürekli vulkanizasyonda ise, çekme bandından sonra tuz banyosu, mikro dalga tüneli veya sıvı ortamdan geçer [23].

Kesik vulkanizasyon yöntemleri sürekli olmadığı için ekonomik olarak verimli olmamasına rağmen, günümüzde küçük serilerin, şekilli parçaların vulkanizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ekstruderden çıkan profiller otoklav fırınlarında 180 °C ye kadar çıkabilen sıcaklıklarda su buharı basıncı ile sıcak hava fırınlarında ise, basınç olmadan vulkanize olurlar [22, 23].

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

Buhar borusunda vulkanizasyon, kablo endüstrisinde halen kullanılmaktadır. Kablolar 150–200 m uzunluktaki boru şeklindeki otoklav fırınlarından 180 °C civarında 15 bar altında geçirilerek pişirilir. Kabloda kullanılan metal insertin çekme kuvvetlerine dayanması gerekir [64].

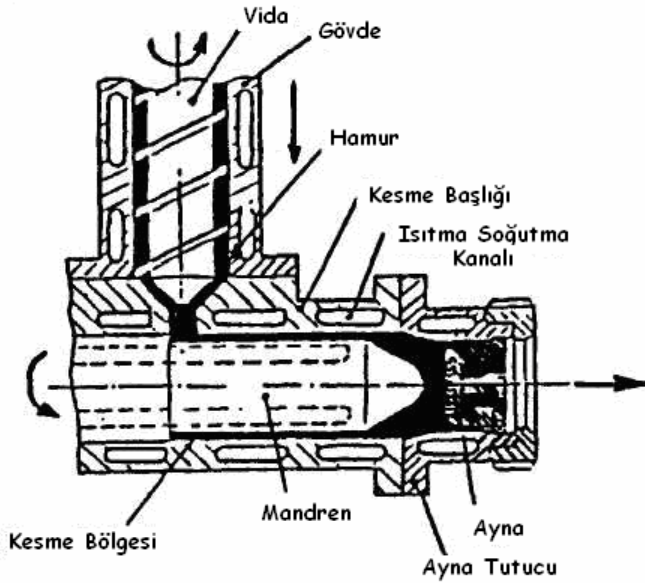
Tuz banyosunda vulkanizasyonda, ekstruderden çıkan profiller elektrikle ısıtılan ve ötektik tuz karışımı (% 53 NO_3K , % 40 NO_2Na ve % 7 NO_3Na) ihtiva eden havuzdan geçer. Bu karışım 141°C’de eridiğinden, tuz banyosu vulkanizasyon sıcaklıklarında (200–250 °C) akışkan haldedir ve profil aralıklarına çok iyi nüfuz eder. Doğrudan ısıtma ile vulkanizasyon sağlanır. Isı geçişi hava fırınlarından 50 kat fazladır. Profilin yoğunluğu (1,1–1,3) tuzun yoğunluğundan (1,93) düşük olduğu için, yüzeyde kalma eğilimindedir. Bu yüzden profiller metal bir bant ile tutulur ve dalma derinliği ayarlanabilir. Tuz banyosundan sonra, profil tuzu temizlemek için iki fırça arasından geçer [13, 78].



Şekil 2.22. Ekstrüzyon Başlıkları

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

Sıvı ortamda vulkanizasyonda, havuzun tabanında bulunan gözenekli seramik boyunca, rezistanslarla ısıtılmış sıcak hava üflenir. Böylece cam bilyeler akışkanlaşır ve sürekli hareket ederler. Bu yöntemde, tuz banyosuna göre daha komplike profillerin vulkanizasyonu mümkündür. Cam bilyeler fırçalama ile geri kazanılırlar. Taşıyıcı bant olmadığından profili çekmek gerekir, bu yüzden düşük viskoziteye sahip karışımlarda kopma ve uzama riski vardır. Cam bilyelerin ısı iletimi düşük olduğundan, 190 °C–200 °C üzerinde vulkanizasyon sıcaklıklarına çıkmak çok zordur. Bu durum tuz banyosuna göre hızları % 50 oranında azaltır [10, 23].



Şekil 2.23. Kesme Başlığı

UHF ile vulkanizasyonda, UHF tüneline sayılan 6 ile 12 arasında değişen 2-5 kW güce sahip manyetonlar boşlukta yüksek frekansta elektromanyetik bir alan oluşturur. Profiller bunun içinde hareket ederler. Bu yöntemde profillerin aşırı vulkanizasyon riski vardır. Bunu önlemek için profillerin boşlukta geçişi hızlı yapılır ve takibinde sıcak hava veya enfraruj ile ısıtılan tünelden geçirilir. Bu yöntem özellikle kalın kesitli profiller için uygulanır. Isıtıcı ile profil arasında temas olmadığı için temiz

bir yöntemdir. Ayrıca istenildiğinde çalıştırmak ve durdurmak mümkün olduğundan, küçük serilerde de ekonomik bir yöntemdir. Fakat profiller karışımının UHF ortama dayanımı iyi olması gerekmektedir. Bu yüzden polar elastomerler ve açık dolgu maddelerine tercihen karbon siyahı ihtiva eden karışımlarda kullanılması tavsiye edilmektedir [23, 75].

Kesme ile vulkanizasyonda, vulkanizasyon için gerekli ısı enerjisi Şekil 2.23'te görülen özel ekstruder başlığında kesme etkisi ile elde edilmektedir. Aynadan hemen önce bulunan torpil şeklindeki mandren değişken hızla dönen bir motora bağlıdır. Ekstrüzyon vidası ile yumuşayan karışım, sabit gövde ile mandren arasına gelir. Karışım, yoğun kesme etkisi ile 150 °C ile 190 °C arasında bir sıcaklığa erişir. Bu sıcaklık pişmeyi başlatır. Karışıma göre değişen pişme başlama sıcaklığına erişilince, mandrenin dönme hızı hafifçe düşürülür. Aynadan çıkan profilin vulkanizasyonu sıcak hava tüneline tamamlanır. Bu yöntemde kirlilik yoktur ve başlık doğrudan ekstrudere monte edildiği için yerden tasarruf edilir ve her türlü karışımın vulkanizasyonu mümkündür [21, 23].

2. 12. 3. Kalenderleme ve Sıvama

2. 12. 3. 1. Kalenderleme

Kalenderleme, kauçuk hamurundan ince levha elde etmek ve özellikle dokuma veya metal telleri kauçuk ile kaplamak amacıyla uygulanan bir işlemdir. Kauçuk ile kaplanmış yarı mamuller başta lastik imalatında olmak üzere, konveyör bant, spor ve giyim eşyaları imalatında kullanılmaktadır. Kalenderler silindir adedine (2'li, 3'lü, 4'lü) ve yerleştirilme şekline (I, L, ters L, Z) göre adlandırılır [24, 76].

Kalenderden çıkan ürün beze sarılır. Üç silindirli kalenderler düz ve parlak levha imalatında ve metal veya dokumanın tek bir yüzeyinin kauçukla kaplanmasında kullanılır. Dört silindirli kalenderlerle her iki yüzeyi kauçukla kaplamak mümkündür [23].

Kalender silindirlerinin önünde kauçuk ve dokuma besleme üniteleri vardır. Kauçuk beslemesi, üzerinde bant kesme düzeneği ve konveyör bulunan ısıtıcı ile gerçekleşir. Dokumanın beslemesi ile ilgili olarak, dokumayı çözme sistemi, dikiş makinesi gibi artarda iki dokuma bezini birleştirme düzeneği, birleştirme esnasında hattın durmasını önlemek amacıyla toplama sistemi ve düzenli bir besleme sağlamak için gerilme regülâtörü bulunur. Ayrıca kalenderleme tesisinde yapıştırma ünitesi de konulabilir. Bu ünite; dokumayı ön ısıtma fırınından, yapıştırma banyosundan ve kurutma fırınından oluşur [24, 79].

Kalender silindirlerinden çıkan kauçuk kaplı dokuma, ara bezine yapışmasını engellemek için içinde talk veya çinko stearat bulunan tekmeden geçer. Levhaların sarılma esnasında deforme olmalarını engellemek amacıyla soğutma tamburlarından geçer. Toplayıcı sistem, diğer toplayıcılar gibi hattın durmasını engeller. En son olarak, kauçuk kaplı dokuma bezi ara bezi ile sarılarak rulo haline getirilir [12, 64].

2. 12. 3. 2. Sıvama

Milimetrenin yüzde biri kalınlıklarda kauçuk kaplı dokuma elde etmek amacıyla, kalenderlemeye benzeyen sıvama tekniği kullanılır. Sıvama, eriyik haldeki kauçuğun dokuma üzerine sıvayarak veya daldırılarak yaydırılmasıdır. Eriyik karışımlar, dokuma yüzeyine daha iyi nüfuz eder, bundan dolayı sıvama kalenderlemeye göre daha iyi bir yapışma sağlar [66].

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

Kalenderleme ve sıvama ile elde edilen yarı mamullerin vulkanizasyonu, otoklav fırınlarında ve sürekli pişmeyi sağlayan Rotocure adı verilen makinelerde yapılır. Rotocure makinesinde kauçuk kaplı dokuma baskı bandı ile büyük çaplı tambur arasından geçer. Tambur buhar ile 130 °C ile 160 °C sıcaklıklara kadar ısıtılır. Ayrıca enfraruj ısıtıcılar da tambur ile temas etmeyen yüzeyin ısıtılmasını sağlar. Tamburun dönme hızı karışımın vulkanizasyon özelliklerine ve kaplamanın kalınlığına bağlıdır [76].

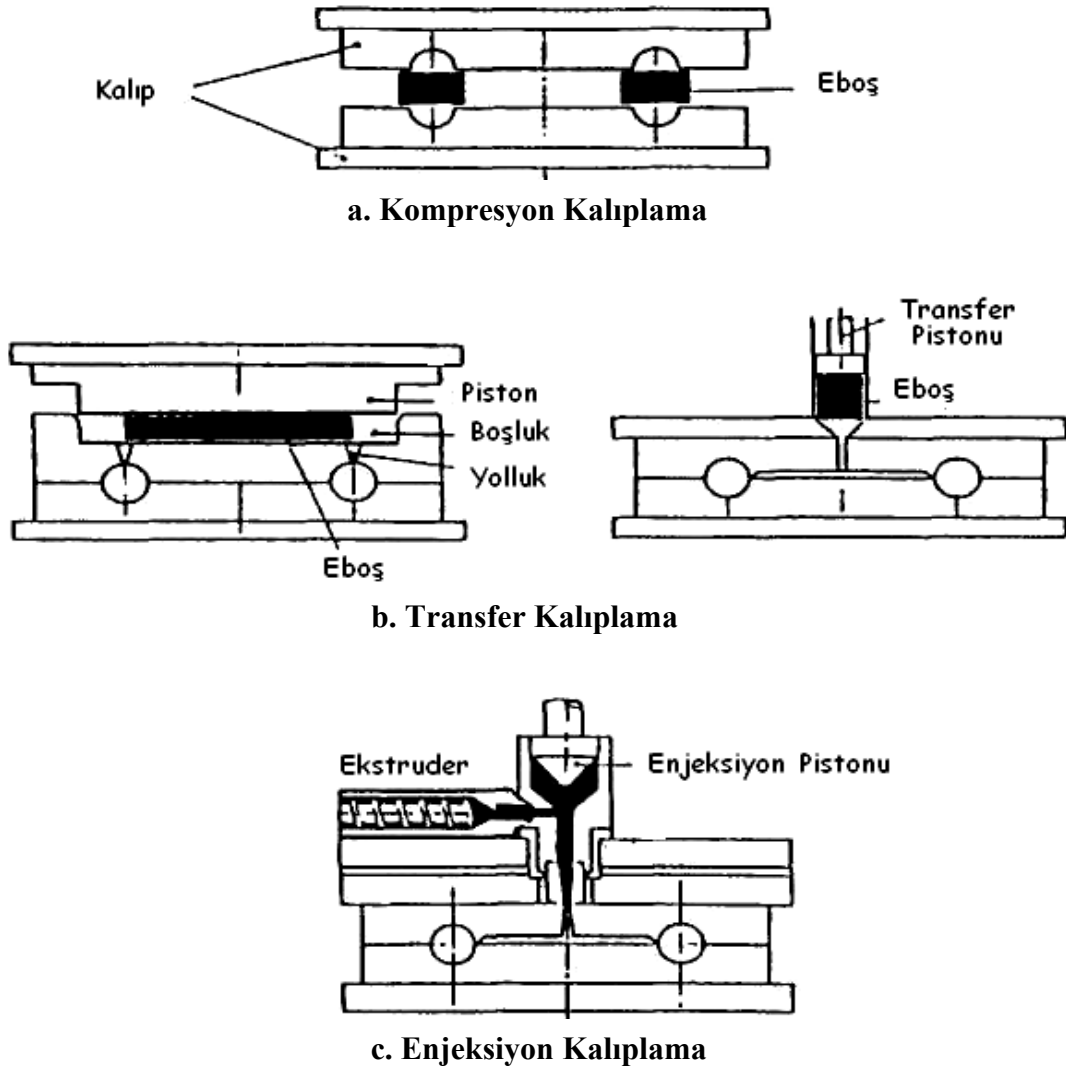
2. 12. 4. Kalıplama

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

Kompresyon kalıplaması, prosesin basitliğinden ve kalıpların nispeten ucuz olmasından dolayı, büyük parçaların ve küçük serilerin kalıplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.24.a). Çiğ haldeki eboşlar (ekstrüzyondan çıkmış yarı mamul) önceden ısıtılmış kalıp gözlerine yerleştirilir ve kalıp kapatılınca malzeme kalıp gözünün her noktasına yayılır. Birkaç saniye sonra vulkanizasyon için gerekli basınç (5–10 MPa) uygulanmadan önce, kalıp aralanır ve hapsedilen havanın kaçmasına izin vermek için birkaç kez kapatılır. Vulkanizasyon sonrası kalıp açılır, parçalar manuel veya otomatik olarak çıkarılır.

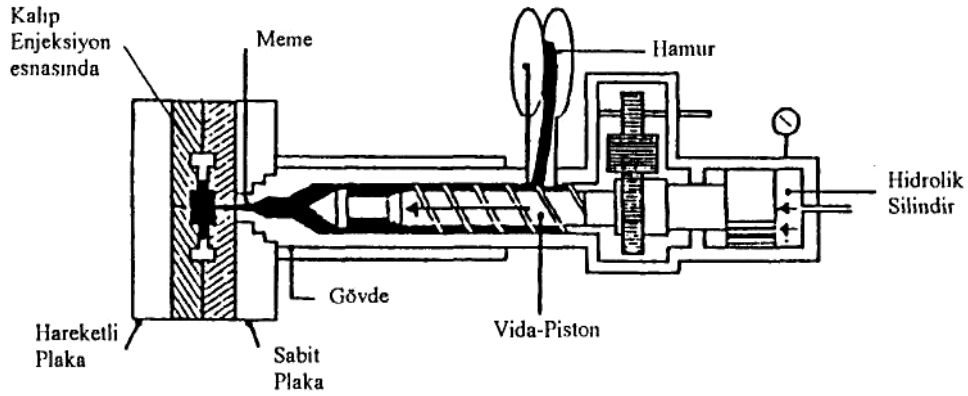
Transfer kalıplaması, küçük parçaların seri üretiminde kullanılır. Kompresyon yönteminden farklı olarak, eboşlar tüm kalıp gözleri yerine kalıp üzerindeki boşluğa konulur. Kalıp kapandıktan sonra, eboş yolluklar vasıtası ile kalıp gözlerine transfer edilir (Şekil 2.24.b). Transfer kalıplamasında kompresyon presi veya transfer presi kullanılır. Transfer presinde kalıbı kapatmak ve malzeme transferi için iki ayrı piston vardır. Transfer işlemi kalıp kapandıktan sonra gerçekleştiği için çapak oluşumu, dolayısıyla malzeme kayıpları daha azdır [79].

Enjeksiyon kalıplamasında, sonsuz vidada yumuşayan ve ısıtılan karışım, kapalı olan kalıba sonsuz vida ile veya ayrı bir piston ile basılır (Şekil 2.24.c). Yüksek sıcaklıklarda çok kısa vulkanizasyon süresi, otomatik çalışma imkânı sağlaması ve çapak miktarını önemli oranda azaltması yönlerinde tercih edilir. Kalıp ve enjeksiyon preslerinin pahalılığı, ekonomik olması için fazla sayıda basması gerekliliği dezavantajlarıdır.



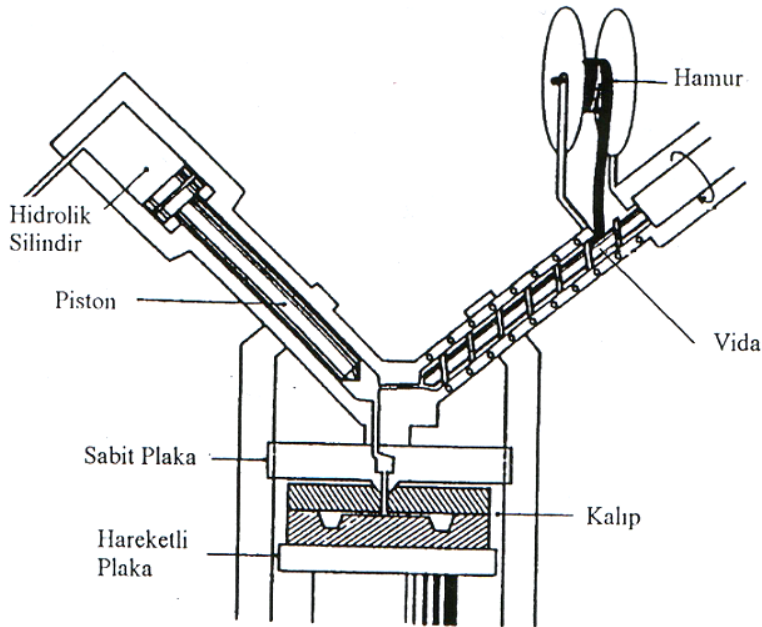
Şekil 2.24. Kalıplama yöntemleri

Enjeksiyon preslerinin dik ve yatay tipleri vardır. Şekil 2.25'te görüldüğü gibi yatay preslerde genelde sonsuz vida aynı zamanda piston görevini de yapmaktadır. Kalıp kapanır ve memeyle kontak haline geldiğinde vida dönmez ve bir piston gibi karışımı kalıba basar. Yatay preslerde insert ihtiva eden parçaların üretimi sınırlıdır.



Şekil 2.25. Yatay Enjeksiyon Presi

Dikey presler günümüzde en çok kullanılan preslerdir. Parça çıkarıcı grubunun pres dışında olması, çift maçalı kalıplar kullanılarak imalat hızlarını artmasını sağlaması, açısından yatay preslere üstündür. Enjeksiyon grubu vidalı, vida ve pistonlu olabilir. Şekil 2.26'de gösterilen vida ve pistonlu preslerde, vida tarafından yumuşatılan ve ısıtılan karışım, pistonun bulunduğu 60–70 °C sıcaklıktaki gövdeye doldurulur. Bu işlem vulkanizasyon süresi bitene kadar tamamlanmalıdır. Kalıp açıldığında parçalar elle veya parça itici grubu yardımı ile alınır. Kalıp kapandıktan sonra bu karışım piston ile kalıba basılır. Enjeksiyonun tamamlanmasından sonra vulkanizasyon başlar. Çevrim bu şekilde devam eder. Vidalı preslerde de aynı proses geçerlidir. Ayrıca vidalı preslerde malzeme akışı FIFO (first in first out) prensibine uygun olmaktadır.



Şekil 2.26. Dikey Enjeksiyon Presi

2. 12. 5. İnsertlerin hazırlanması

Motor takozu, hortumlar gibi kauçuk parçaların birçoğunda belli bir rijitlik vermek ve bu parçaların bir gövdeye bağlanmalarını sağlamak için insert bulunur. En çok çelik, alüminyum ve plastik insertler kullanılır. İnsertler vulkanizasyon esnasında kauçuğa iyi yapışması için, önceden bir yapışma (adherizasyon) işlemine tabi tutulur. İyi bir yapışma sağlayabilmek için insertin iyi bir şekilde hazırlanması gerekir. Hazırlama yöntemleri mekanik ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Daha yaygın olarak kullanılan mekanik yöntemde, yüzeyi yağdan arındırılmış inserte kumlama işlemi uygulanır. Kumlama için önerilen süreler çelik alaşımlı insertler için 4 dk, alüminyum insertler için 2 dk, plastik insertler için 1 dk'dır. Kumlama işlemi sonrası, inserte daldırma, fırçayla veya ruloyla uygulama, dökme veya püskürtme yöntemi ile yapıştırma işlemi uygulanır. Büyük serilerde hava tabancası ile püskürtme yapan yapıştırma makineleri kullanılır. Yapıştırmanın etkinliğini arttırmak için insertler ön ısıtma tüneline geçirilir. Yapıştırma işlemi özel aparatına konulan inserte sırayla birinci kat yapıştırıcının uygulanması, 70 °C sıcaklıktaki tünelden geçirilmesi, ikinci kat yapıştırıcının uygulanması ve tekrar 70 °C sıcaklıktaki tünelden geçirilmesi operasyonlarından oluşur [80, 81]. Yapıştırıcılar yanıcı ve patlayıcı özellikte olduğu için makine başında ek emniyet tedbirleri almak gereklidir.

2. 12. 6. Bitirme operasyonları

Enjeksiyon sonrası kauçuk parça üzerinde çapakların alınması, insert montajı ve kaplanması gibi bitirme operasyonlarından geçer. Parçadan artan ve dışarı çıkan kauçuk çapağına sahip kauçuk parçasının hatalı bir görünümü vardır ve bunların yok edilmesi gerekir. Çapaklar taşlama yolu ile veya yırtarak koparma ile kesme ile parçanın dondurulması ile ortadan kaldırılması gerekir. Yırtarak koparma işleminde, çapak toplama bölgesi parçaya yakın bir yerde yapılır ve çapağın ana kısmı bu noktadan yırtılarak kopartılır. Dondurma ile çapak alma işlemi kriyojeni adı verilen makinelerde yapılır. Çapakları alınacak parçalar bir tambur içine yerleştirilir. Tambur dönmeye başladığında parça yüzeyine karbon veya azot gazı püskürtülerek, parçanın donması sağlanır. Donmayla, ince çapaklar kırılmaya başlar. Tamburdan çıkan

parçalar elek sisteminden geçirilerek çapaklarından temizlenir. Dondurucu gaz ile birlikte cam bilye kullanılması çapakların kırılmasını kolaylaştırır. Bu işlem elle temizlenmesi zor küçük parçaların büyük serilerinde kullanılmaktadır, fakat parçanın geometrisi çok önemlidir. Zira çapakla birlikte parçada da kırılmalar olabilir.

Kauçuk parçadaki metal insertlerin ortam şartlarına dayanımını arttırmak için enjeksiyon sonrası, fosfat, çinko kaplama işlemleri uygulanabilir. Burada önemli olan, kaplama prosesinin kauçuğun özelliklerine zarar vermemesidir.

2. 12. 7. Çapak alma

Ürünlerin kalıptan çıktıktan sonra son haline getirilmesi için kalıpların birleşme yerlerinden taşan çapakların makasla alınması genel uygulamadır. Gelişmiş kalıp sistemlerinde ürünler çapaksız olarak ta imal edilebilirler. Fakat bunun için çok hassas pres ve karışım gerekir. Daha kolay çapak alma işlemi için yapılmış makineler vardır. Dönen bir tambur içine yerleştirilmiş fırçalar ve içeriye verilen - 60 °C ısıda azot gazı kısa zamanda işlemi tamamlar. Bu işlemin zor tarafı sıvı azot tankının muhafazası ve nakliyesidir.

2. 13. Elastomer Esaslı Ayakkabı Tabanlarının Mekaniksel Özellikleri

Hazır kauçuk tabanlarda olması gereken mekaniksel özellikler TS 5499, TS 4698 ve TS 5501 de verilmiştir [82, 83, 84]. Tablo 2.9'da TS 5499 ye göre elastomer esaslı ayakkabı topukları ve tabanlar için istenilen özellik değerleri verilmiştir. Hazır kauçuk tabanlar tip 1 ve tip 2 diye iki grupta incelenmiştir. Üretim bakımından aralarında bir fark bulunmamaktadır. Tip 1 elastomer malzemeler sert ve frezede işlemeye uygun özellikte olmalıdır. Taban malzemesi üretildikten sonra dış kenarları ya da taban iç yüzeyine freze tezgâhlarında tıraşlama işlemleri yapılır. Sertlik değerleri en az 70 Shore A olmalıdır. Sertlik değerinin bu değerin altında olması durumunda frezede ve diğer tezgâhlarda işlenemez.

Tablo 2.9. Elastomer esaslı ayakkabı topukları ve tabaklar için istenilen standart özellikler.

Özellikler	Referans	Tip 1 (Frezeli Tabanlar) Kabul Kriterleri	Tip 2 (Havuzlu Tabanlar) Kabul Kriterleri
Yoğunluk(g/cm ³) TS 2827	TS 5499	Max. 1,35	Max. 1,50
Sertlik (Shore A) TS 1324–2875 DIN 53519	TS 5499	Min. 70	Min. 55
Aşınma Miktarı (mm ³) TS-EN 12770-DIN 53516 ISO 4649	TS 5499	Max. 200	Max. 250
Kopma Dayanımı (MPa) TS EN ISO 12803 -DIN 53504	TS 5499	Min. 5,88	Min. 5,88
% Uzama Miktarı (mm) TS EN ISO 12803 -DIN 53504	TS 5499	Min. % 175	Min. % 200
Esnetme Dayanımı (Adım) EN- ISO 20344 DIN 53543- SATRA TM 161	TS 5499	Min. 30 000	Min. 30 000
Yırtılma Dayanımı (kg/mm) TS 4698 -TS EN 12771 DIN 53507		Min. 8 kg /mm	Min. 6 kg /mm

Neolit, kösele, PVC gibi taban malzemelerinin sertlik değeri 70 Shore A'nın üzerindedir. Tip 2 olarak isimlendirilen kauçuklar ise hazır havuzlu taban olarak isimlendirilir. Tip 1'e göre daha yumuşak malzemelerdir. Hiçbir işlem yapılmadan direk ayakkabıya monte edilir. Her iki malzeme grubu arasında mekaniksel özellikler arasında farklılıklar bulunmaktadır. Şekil 2.27-a'da havuzlu taban olarak isimlendirilen kauçuk esaslı hazır ayakkabı tabanı görülmektedir. Şekil 2.27-b'de frezeli üretime uygun ayakkabı tabanı ve ökçe parçası görülmektedir.

Belli bir üretim kalite politikasına sahip işletmeler yada spesifik özelliklere sahip ayakkabı tabanı üreticileri bu değerlerle yetinmeyip işletme kalite politikasına göre şartnamelerde istenilen özelliklere göre ileri test kriterlerini baz almaktadırlar.

Ülkemizde taban üretiminde belli bir kontrol ve denetim mekanizmasının olmaması nedeni ile üretilen tabanın özeliğini bilen ya da üretilen tabanın kullanım koşullarını bilen işletme sayısı oldukça azdır.



a. Havuzlu taban



b. Frezeli taban

Şekil 2.27. Elastomer esaslı hazır tabanlar

Şartnameli ve ihale usulü ile iş yapan işletmeler ile yurt dışına ihraç yapan firmalar bu konunun ciddiyetine ve ehemmiyetine inanmaktadırlar. Büyük işletmeler hariç hemen hemen hiç birinde laboratuvar yoktur ve üretilen tabanların özellikleri hakkında işletme bilimsel bir bilgiye sahip değildir.

Piyasada üretilen kauçuk hazır tabanları ürün kalitesine göre Tablo 2.10'da görüldüğü gibi üç grupta incelemek mümkündür [69, 70, 71].

Tablo 2.10. Endüstride kullanılan kauçuk hazır tabanlara ait özellikler [69, 70, 71]

Özellik	Kaliteli	Orta Kalite	Düşük Kaliteli
Yoğunluk (g/cm ³)	1,25± 0,05	1,35±0,05	1,35- 1,60
Sertlik (Shore A)	65±5	58±5	55-75
Kopma dayanımı (MPa)	Min. 9,8	Min.5,88	4,9-5,88
% Uzama değeri	Min. % 200	Min. % 250	175-250
Aşınma miktarı (mm ³)	170± 20	200±20	250-350
Yırtılma dayanımı (kg/mm)	7-7,5	6,6-7	5-6
Esnetme dayanımı (adım)	50 000	40 000	30 000

Ülkemizde ayakkabı taban üretiminde dış ülkelere ihraç yapan büyük firmalar ve şartname ile ayakkabı ya da taban alan Milli Savunma Bakanlığı, İçişleri Bakanlığı gibi yerlere satış yapanlar dışından belli bir kalite politikası yoktur [71, 72]. Anılan tabloda ülkemizde belli başlı ayakkabı taban üreticisi firmalarının uyduğu test kriterleri ortalamaları görülmektedir.

2. 14. Numune Malzemelerinin Hazırlanması

Elastomer esaslı ayakkabı tabanları üretiminde kauçuk karışımlarının mekaniksel özelliklerine yaptığı olumlu etki yönünden aktif siyah dolgu malzemesi olarak karbon siyahlar kullanılmak zorundadır. Karbon siyahı dışında kaolen, kalsiyum karbonat ve silika türleri en çok kullanılan dolgu maddeleridir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri tek başına kullanılmaz karbon siyahları ile birlikte kullanılmaktadır [23]. Mineral dolgu maddeleri genellikle maliyeti düşürmek amacı ile kullanılırlar. Elastomerlerde dolgu olarak kullanılan çeşitli mineral dolgu maddeleri bulunmakla birlikte genel olarak güçlendirme etkisi olanlar, kısmen güçlendirme etkisi olanlar ve güçlendirme etkisi olmayan dolgu maddeleri diye üç grupta değerlendirilir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Materyal

Kauçuk formül karışımlarına değişik özellikler kazandırmak için farklı malzemeler katılır. Bu malzemeler dolgu ve katkı maddeleri olarak isimlendirilir.

Dolgu maddeleri; kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelere dolgu maddeleri denir. Kauçuğu kuvvetlendirme etkilerinin yanında, işlenebilme özelliği geliştirmek, ekonomik karışımlar oluşturmak ve renklendirme amacı ile kullanılırlar. Dolgu maddelerini, güçlendirici etkisi olanlar, yarı güçlendirici etkili, salt dolgular diye üçe ayırmak mümkündür. Deneysel çalışmalarda dolgu malzemesi olarak FEF N550, HAF N 330, silikasil, kaolen, cam küre, cam elyaf, wollastonit, mika tozu ve salpa tozu kullanılmıştır.

Katkı maddeleri; kauçukta belli özellikler sağlamak için az miktarlarda ilave edilen maddelerdir. Bunları; vulkanizasyon maddeleri (hızlandırıcılar, aktivatörler, geciktiriciler), yumuşatıcılar (yağlar), proses kolaylaştırıcılar (hidrokarbonlar, yağ asitleri, sentetik reçineler, organik thio karışımlar), yaşlanma önleyiciler ve koruyucular (antiozanat, antioksidant), şişiriciler, boya maddeleri (pigmentler), koku vericiler, özel amaçlı maddeler diye gruplandırmak mümkündür. Çalışmada akseleratör (hızlandırıcı) olarak CZ, DPG, MBT, TH, şişirici olarak kükürt ve çinko aktif, proses kolaylaştırıcı olarak stearik asit, yumuşatıcı olarak aromatik ve parafinik yağ, beyaz dolgu aktivatörü olarak DEG kullanılmıştır.

Bu çalışmada elastomer esaslı ayakkabı tabanı üretiminde NR ve SBR oranı azaltılarak ilave dolgu olarak ilk kez cam küre, cam elyaf, mika tozu, wollastonit ve salpa tozu kullanılmıştır. Kullanılan dolgu maddelerinden wollastonit, cam küre ve mika tozu boya, plastik ve seramik endüstrisi gibi alanlarda kullanılmakla birlikte

elastomer teknolojisinde kullanılmayan ekonomik olan malzemelerdir. Cam elyaf kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Salpa tozu kösele ayakkabı tabanı ıskartalarından elde edilen deri parçalarıdır ve levha haline getirilerek ayakkabıcılıkta fort, bombe yada ara taban olarak kullanılmaktadır. Fakat ana taban ya da dolgu malzemesi olarak bu güne kadar kullanılmamıştır.

Deneysel çalışmalar üç kısımdan oluşmaktadır. İlk kısımda endüstride orta ölçekli işletmelerde yaygın olarak kullanılan Klasik Formül ele alınarak numune malzemeler üretilmiş ve bunların mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Sonraki kısımda formüldeki NR ve SBR miktarları ve karışım malzemelerini oluşturan dolgu ve katkı maddeleri düzenlenerek yeni bir formül (Formül A) elde edilmiştir. Üçüncü kısımda ise formül A de belirlenen mekanik değerlerin iyileştirilmesine yönelik formülde revizyona gidilerek formül B0 oluşturulmuştur.

Klasik Formülde NR miktarı %18,22 iken Formül A da % 11,56 azaltılmış ve SBR miktarı ise % 24,3 den % 29,92 ye çıkarılmıştır. Klasik formülde pasif dolgu olarak kullanılan ve daha çok fiyatı ucuzlatmak için tercih edilen kaolen mekaniksel özellikleri olumsuz olarak etkilediği için formül A da kullanılmamıştır. Karışımda işlem kolaylaştırıcı ve yumuşaklık sağlamak için kullanılan aromatik yağ % 4,6 dan % 13,3 e artırılmıştır. Kükürt miktarı % 1,4 azaltılarak vulkanizasyonu hızlandırmak için aktivatör olarak % 1,2 CZ ile asidik özelliğe sahip beyaz dolgular için % 0,2 DPG ilave edilmiştir. Kükürt ve diğer aktivatörler, vulkanizasyon hızlandırmak için kullanılırlar

Formül A1'e mika tozu, cam küre, wollastonit, cam elyaf ve salpa tozu ayrı ayrı ilave edilerek beş farklı formülasyon elde edilmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre karbon siyahı ile mika tozu, wollastonit ve cam küre takviyeli elastomer karışımlarının mekaniksel özelliklerinde belli bir iyileşme gözlenmiştir. Salpa tozu en ekonomik dolgu olmasına rağmen kauçuk hamuru içerisinde topaklaştığından homojen bir yapı sağlanamamıştır. Bu olumsuz yapı elastomer karışımının mekaniksel özelliklerini düşürmüştür.

Cam elyafı takviyeli elastomer karışımlarda uygun bir yönlendirmede enjeksiyon ve ekstrüzyonla üretimde mümkün iken, kauçuk malzemelerin işlenmesinde karışım banburylerde yapıldığından elyaflar çok farklı şekillerde malzeme içinde yönlenebilir. Bu istenmeyen durum malzemenin bazı mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir [85]. Çalışmada cam elyaf dolgulu karışımlarda mekaniksel özellikler standart değerlerde çıkmıştır ancak istenilen daha küçük boy ve özellikte cam elyafının tedarik zorluğu ve karışım esnasında elyaf boylarının ve istem dışı yönlenebilmesinin olumsuz etkisi gözlenmiş ve formül B serisinde bu malzeme kullanılmamıştır.

İkinci aşamadaki Formül B0'da elastomer karışımındaki toplam NR+SBR kauçuk oranı % 43,6 alınmıştır. Aynı formülasyona % 5,15– % 9,4– % 13,4 ve % 17,2 oranında ayrı ayrı cam küre, mika tozu ve wollastonit ilave edilerek elastomer karışımları elde edilmiştir. Tablo 3.1' de deneysel çalışmalar için hazırlanan formüllerde kullanılan katkı ve dolgular ile kauçuk içerisindeki etkileri verilmiştir. Formül B0'da alternatif dolgu olarak genelde tercih edilen kaolen kullanılmış olup Formül B serisinde ise kaolen yerine CK, W ve MT dolguları kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Formüllerde kullanılan Dolgu ve Katkı maddeleri ve etkileri [86]

DOLGU VE KATKI İSMİ	KAUÇUKTAKİ ETKİSİ	KLASİK FORMÜL	FORMÜL A	FORMÜL B
FEF N 550	Furnace (fırın) siyahı tanecik büyüklüğü 42 nm dir. Yüzey alanı 44 m ² /g dir. Hidro karbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200- 1600 °C de yakılması ile elde edilir. Ekstrüzyon işlemine daha uygundur. Malzemeye parlaklık verir. Şerit haldeki seri üretimlerde aktif dolgu olarak kullanılır Ucuz hamurlarda tercih edilir. Petkim'den temin edilmiştir.	x	x	
HAF N 330	Tanecik büyüklüğü 28 nm yüzey alanı 80 m ² /g dir. Tane büyüklüğü ve kapladığı yüzey alanından dolayı FEF N550 den daha pahalıdır. Hamurda daha homojen bir yapı sağlar. Daha sert bir hamur elde edilir. Aşınma ve kopma dayanımı FEN N 550 ye göre daha iyidir. Petkim'den temin edilmiştir.			x
Aromatik Yağ	Mineral yağ grubundadır. Ham petrolün destilasyonu sonucu elde edilen ürünler madeni yağa dönüştürülecek şekilde rafinasyona tabi tutulurlar. Halka şeklinde bir yapıya sahiptirler. Ucuz ve kauçuk yapısına uygundur. Koyu renkli olmasından dolayı renk bozma özelliğine sahiptir. Endüstriyel kimya işletmesinden temin edilmiştir	x	x	
Parafinik Yağ	Etkin yumuşatıcılardandır. Mineral yağ grubundadır. Hamurun iç yağlanmasını sağlar. Ham petrolün destilasyonu sonucu elde edilen ürünler madeni yağa dönüştürülecek şekilde rafinasyona tabi tutulurlar. Halka şeklinde bir yapıya sahiptirler. Açık renkli karışımlarda kullanılır. İşlem kolaylaştırıcı görevi görür. Açık renklidir. Aromatik yağa göre daha pahalıdır. (Endüstriyel kimya işletmesinden temin edilmiştir)			x
Çinko Aktif	Vulkanizasyonu hızlandırmak için aktivatör olarak kükürt'e ilave olarak kullanılır. Kimyasal yolla elde edilen bir çinko oksittir. Yüzey alanı 13 cm ² /g dir. Çinko oksit oranı % 93-95 arasındadır. Stearik asit ile birlikte kullanıldığında çapraz bağ oluşumunu kolaylaştırır. Aktif dolgulu karışımlarda % 5'e kadar, aktif olmayan dolgularda % 3'e kadar çinko aktif kullanılır. Çalışmada kullanılan çinko aktif Bayer kimyadan temin edilmiştir.	x	x	x
Stearik Asit (Stearin)	Stearin (stearik asit) elastomerlerde yağ asidi olarak kullanılır. Kaydırıcı olarak kullanılmakta olup çapraz bağ oluşumu üzerinde etkilidir. Aktif çinko ile kullanıldığında çapraz bağ oluşumunu kolaylaştırır. % 2'ye kadar ilave edilir. Endonezya ve Malezya'dan ithal edilmektedir. (Özşahin kauçuktan temin edilmiştir)	x	x	x
CZ (N-cylonexyl 2 benzothiazolesulpenamide)	Vulkanizasyon işleminde orta grup hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Kükürt ve ultra hızlandırıcılar ile birlikte kullanılır. (Bayer kimyadan temin edilmiştir)		x	x

Tablo 3.1. Formüllerde kullanılan Dolgu ve Katkı maddeleri ve etkileri [86] (devamı)

DPG (Difenil guanidin)	Karışımda orta grup hızlandırıcı olarak kullanılan Difenil guanidil % 94 saflıkta beyaz toz şeklindedir. Kükürt ve diğer hızlandırıcılar ile birlikte kullanılır. (Bayer kimyadan temin edilmiştir).		x	
DEG (Dietilenglikol)	Silikalı olan kauçuk hamurlarında ilave beyaz dolgu aktivatörü olarak kullanılır. Kauçuk karışımındaki beyaz dolgu oranı artıkça pişme süresi uzar ve aktivatör olarak kullanılan çinko aktif tek başına yetmez. Genellikle beyaz dolgunun % 5'i oranında ilave edilir.			x
Silikasil (Silika)	Sentetik sodyum alüminyum silikattır. Örtücülüğü arttıran gözenekleri dolduran yardımcı pigment olarak görev yapar. Yoğunluğu 2 g/cm ³ dir. Malzemeye tok bir sertlik verir, % 30 kadar kullanılır. Kauçuk karışımlarına esnek bir sertlik vermek amacı ile % 3–10 arası polistiren katılır. Egesil BS 20 A ticari isimle piyasada bulunmaktadır. (Ege Kimya işletmesinden temin edilmiştir).			x
Kükürt	Yüksek elastikiyet ve iyi mekaniksel özellikler için kauçuğun çapraz bağ oluşumunu sağlar.% 99,5 saflıkta ve asidik maddeler taşımamaktadır. Tek başına kükürt kullanımında vulkanizasyon süresi uzar. Fazla kullanımı kusmaya ve malzemenin aşırı sertleşmesine sebebiyet verir. Crosor 30 Si–80 ticari isimle piyasada satılmaktadır. (Bayer kimyadan temin edilmiştir)	x	x	x
MBT(Merkapto) (2mercaptobenzotiyazole)	Organik hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. % 96 saflıkta ve leke bırakmaz özelliktedir	x	x	
TH (Thiuram)	Vulkanizasyon hızını artırmak ve mamul özelliklerini iyileştirmek için akseleratör (ultra hızlandırıcı) olarak kullanılır. Kükürt ile kullanıldığında çaprazlanma reaksiyonunu artırır. Yaşlanmaya karşı direnci artır. İki ya da daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığında birbirini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Isı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde iyileşmeler sağlar. Ultra hızlandırıcı grubundandır.			x
Kaolen	Orta saflıkta beyaz killerden elde edilmiş, doğal, çok kolay dispers edilebilen kaolin tozudur. İnaktif ve yarı aktif beyaz dolgu olarak kullanılır. Kısmen güçlendirme etkisine sahiptir. Sertlik, kopma dayanımı ve aşınma değerini olumlu olarak etkiler. 2H ₂ O Al ₂ O ₃ 2SiO ₂ şeklinde ifade edilir. Asidik özelliğe sahip olduklarından vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirir. Kaolen 5 ticari ismi ile satılmaktadır. Tane büyüklüğü 40 mikrondur. (Asil Kimya'dan temin edilmiştir).	x		x*

x* Kaolen B grubu formülde sadece B0 da pasif dolgu olarak kullanılmıştır

3. 2. İlk Aşama Formülleri (Formül A1) ve Malzeme Üretimi

Taban üreticileri genellikle üretilen tabanların mekaniksel özellikleri hakkında bilgi sahibi değildirler. Bu çalışmada önce bir ayakkabı taban fabrikasının kullandığı genel bir formülasyondan yolla çıkılarak (Klasik Formül) adını verdiğimiz kauçuk karışım hamuru hazırlanmıştır. Elde edilen bu taban malzemesinin mekaniksel değerleri ölçülerek tespit edilmiştir. Bulunan bu değerler TS standartlarının kauçuk esaslı havuzlu tabanlar için hazırlanan değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bazı test değerlerinin istenilen standartların (Tablo 2.9) altında düşük kaliteli tabanlar kategorisinde olduğu görülmüştür. Bu nedenle formülde iyileştirme yapılarak aynı proses şartlarında Formül A hazırlanmıştır.

Formül A'nin katkı ve kauçuk oranları aynı kalması şartı ile beş farklı dolgu malzemesi kullanılarak karışımlar hazırlanmıştır. Formül A1'de sadece dolgu olarak FEF N 550 karbon siyahı kullanılmıştır. Diğer Formül A serisi formüllerde ise FEF N 550 karbon siyahına ilave olarak her hamur için 500'er gram % 8,15 (wollastonit, cam küre, cam elyaf, mika tozu, salpa tozu) alternatif dolgu kullanılmıştır. Karıştırma (yoğurma) ve vulkanizasyon işlemi biten malzemelerden 24 saat bekletildikten sonra 23 ± 2 °C de numuneler standartlara göre alınarak test edilmişlerdir.

Klasik Formül, Formül A ve diğer ilk aşama formüllerinde kullanılan kauçuk, katkı ve dolgu maddeleri ve miktarları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Kauçuk hamurlarında aktivatör olarak stearik asit, çinko oksit ve aktif çinko benzeri katkı maddeleri kullanılır. Silikalı (beyaz dolgulu) olan hamurlarda ilave aktivatör olarak DEG kullanılır. Pişirme hızını artırmak için kükürt ile birlikte CZ, DPG, MBT gibi hızlandırıcılardan biri ya da bir kaç birliğinde kullanılabilir. Klasik Formülden farklı olarak Formül A'da CZ (N-cylonexyl 2 benzothiazolesulpenamide) ve DPG (Difenil guanidin) hızlandırıcı olarak katılmıştır.

Tablo 3.2. Birinci aşama reçete (Formül A) ve karışım malzemeleri oranları

Karışım Maddeleri	Klasik Formül (g)	%	Formül A1 Karbon Siyahı FEF N550 (g)	%	Cam Küre (g) CK1	%	Cam Elyaf (g) CE1	%	Wollastonit (g) W1	%	Mika Tozu (g) MT1	%	Salpa Tozu (g) ST1	%
SBR 1502	1339	24,3	1687	29,9	1687	27,4	1687	27,4	1687	27,4	1687	27,4	1687	27,4
NR RSS 3	1000	18,2	652	11,5	652	11	652	11	652	11	652	11	652	11
FEF N550 (Karbon Siyahı)	1000	18,2	2250	39,9	2250	37	2250	37	2250	37	2250	37	2250	37
Aromatik Yağ	250	4,6	750	13,3	750	12,2	750	12,2	750	12,2	750	12,2	750	12,2
Çinko Aktif	32	0,60	80	1,4	80	1,3	80	1,3	80	1,3	80	1,3	80	1,3
CZ (N-cylonexyl 2 benzothiazolesulpenamide)	0	-	70	1,2	70	1,14	70	1,14	70	1,14	70	1,14	70	1,14
DPG (Difenilguanidin)	0	-	10	0,2	10	0,16	10	0,16	10	0,16	10	0,16	10	0,16
Stearik asit (Stearin)	125	2,3	80	1,4	80	1,3	80	1,3	80	1,3	80	1,3	80	1,3
Kükürt	125	2,3	50	0,9	50	0,81	50	0,81	50	0,81	50	0,81	50	0,81
MBT (Merkapto)	92	1,7	10	0,2	10	0,16	10	0,16	10	0,16	10	0,16	10	0,16
Kaolen	1525	28	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
Cam Küre	0	-	0	-	500	8,15	0	-	0	-	0	-	0	-
Cam Elyaf	0	-	0	-	0	-	500	8,15	0	-	0	-	0	-
Wollastonit	0	-	0	-	0	-	0	-	500	8,15	0	-	0	-
Mika Tozu	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	500	8,15	0	-
Salpa Tozu	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	500	8,15
TOPLAM	5488		5639		6139		6139		6139		6139		6139	

Kauçuk formülleri hazırlanırken kauçuğun dışında dolgu maddeleri ve ilave katkı malzemeler kullanılmaktadır. Karışımda oransal ağırlığı kauçuklar ve dolgu maddeleri teşkil etmektedir. Tablo 3.3’de Klasik Formül, A1 ve Formül A serisi dolgulu karışım formüllerindeki oranlar verilmiştir.

Tablo 3.3. İlk aşamada hazırlanan formüllerdeki kauçuk ve dolgu maddesi oranları

	Klasik	Formül A1	İlave Dolgulu Formüller (CE, CK, MT, W, ST)
	%	%	%
NR (%)	18,22	11,56	10,6
SBR (%)	24,3	29,92	27,5
NR+SBR (%)	42,52	41,5	38,1
İlave Dolgu (%)	28	8,9	8,15
Karbon Siyahı ((%)	18,2	40	36,7
Toplam Dolgu (%)	46,2	48,9	46,2

3. 3. Geliştirilmiş İkinci Aşama Formül Çalışması (Formül B)

İlk aşama formülasyonlarının test sonuçları incelendiğinde mekanik özellik yönünden en iyi değeri veren cam küre, wollastonit ve mika tozu dolgulu elastomer esaslı kauçuk numune karışımlarının olduğu görülmüştür. Bu nedenle karbon siyahı olarak FEF N550 inin yerine daha ince taneli ve hamur içerisindeki üstün dağılıma özelliğinden dolayı aşınma, sertlik, kopma dayanımı gibi mekaniksel özellikleri iyileştiren HAF N330 kullanılmıştır. HAF N330 türü karbon siyahları FEF N550’e göre daha pahalıdır.

İkinci aşama formülünde proses kolaylaştırıcı ve yumuşatıcı olarak kullanılan aromatik yağın yerine parafinik yağ kullanılmış olup karışımdaki oranı formül A1’e göre % 7,5 azaltmıştır. Parafinik yağ, aromatik yağa göre daha açık renktedir. Açık renkli tabanlar için daha uygundur. Parafinik yağlar, aromatik yağlara göre daha pahalı olup düşük viskoziteli ve hamurun iç yağlanmasını daha iyi sağlar.

Formül A1’den farklı olarak sertleştirici olarak silikasil, beyaz dolgular için asidik özelliği önleyen aktivatör olarak DEG (Dietilenglikol) ve vulkanizasyonu hızlandırmak için TH (Thiruam) katılmıştır (Tablo 3.4).

Çalışmada formüldeki iyileştirmeler yapılarak ilave dolgu olarak cam küre, wollastonit ve mika tozu ayrı ayrı kullanılmıştır. Formül B0'daki katkı ve dolgular (kaolen dolgusu hariç) sabit tutularak, mika yozu, wollastonit ve cam küre dolguları için dörder farklı hamur hazırlanmıştır. Kademeli olarak kauçuktaki dolgu miktarları artırılarak mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla ikinci aşama formüllerinde B0 formülü esas alınmış kısmen güçlendirme etkisi olan kaolen çıkarılarak alternatif dolgu maddeleri (wollastonit, cam küre, mika tozu) ayrı ayrı 250 g -500 g -750 g ve 1000 g olarak karışıma katılmıştır. Buna göre geliştirilen B0, B1, B2, B3, B4 formüllerine ait değerler Tablo 3. 4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. İkinci Aşama Formül (Formül B) dolgu ve katkı malzemeleri oranları

Formül İçeriği	B O		B 1		B 2		B 3		B 4	
	(g)	%	W1 CK1 MT1 (g)	%	W2 CK2 MT2 (g)	%	W3 CK3 MT3 (g)	%	W4 CK4 MT4 (g)	%
SBR 1502	1690	32,6	1690	33,4	1690	31,9	1690	30,4	1690	29,1
NR RSS 3	565	11	565	11,2	565	10,2	565	10,2	565	9,7
HAF N 330	1500	29	1500	29,7	1500	28,2	1500	26,9	1500	25,8
Parafinik Yağ	300	5,8	300	5,9	300	5,6	300	5,3	300	5,1
Çinko Aktif	75	1,45	75	1,5	75	1,4	75	1,3	75	1,2
Stearik Asit (Stearin)	45	0,87	45	0,9	45	0,8	45	0,8	45	0,7
Silikasil	500	9,7	500	10	500	9,4	500	8,9	500	8,6
DEG (Dietilenglikol)	25	0,5	25	0,5	25	0,4	25	0,4	25	0,4
Kaolen	375	7,23	0	-	0	-	0	-	0	-
CZ (N-cylonexyl 2 benzothiazolesulpenamide)	25	0,48	25	0,5	25	0,4	25	0,4	25	0,4
Kükürt	68	1,3	68	1,35	68	1,2	68	1,2	68	1,1
TH (Thiruam)	13	0,25	13	0,25	13	0,2	13	0,2	13	0,2
İlave Dolgular Wollastonit (W) Cam Küre (CK) Mika Tozu (MT)	0	-	250	5,15	500	9,4	750	13,4	1000	17,2
Toplam (g)	5181		5056		5306		5556		5806	

İkinci aşama formüllerindeki kauçuk ve dolgu oranları gruplandırılarak yüzde olarak Tablo 3.5’de verilmiştir

Tablo 3.5 Formülasyonlardaki kauçuk ve dolgu maddesi oranları

	B0 (W1,CK1, MT1)	B1 (W2,CK2, MT2)	B2 (W3,CK3, MT3)	B3 (W4,CK4, MT4)	B4 (W5,CK5, MT5)
	%	%	%	%	%
NR (%)	11	12,2	10,2	10,2	9,7
SBR (%)	32,6	33,4	31,9	30,4	29,1
NR+SBR (%)	43,6	44,6	42,1	40,6	38,8
HAF N330	29	39,7	37,6	35,8	34,4
İlave Dolgu Toplamı (%)	16,93	5,15	9,4	13,4	17,2
Toplam Dolgu (%)	45,93	48,33	50,6	52,7	54,6

3. 4. Formüllerde Kullanılan Alternatif Dolgu Maddeleri

Deneylerde kullanılan dolgu maddeleri kauçuk sanayisinde endüstriyel olarak kullanılmayan, boya, plastik, termoplastik ve seramik alanlarında bilinen ve kullanılan dolgu maddeleridir.

Deneylerde kullanılan dolgu maddelerinin bazı teknik özellikleri ve ticari isimleri Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6 Deneylerde kullanılan dolguların teknik özellikleri ve ticari isimleri [86, 87, 88]

Dolgu Malzemesi	Ticari Adı, Tedarik Yeri	Partikül Büyüklüğü (µm)	Yoğunluk (g/cm³)
Cam küre	Quartz -75, Kaltun Madencilik	28	2,65
Mika tozu	Mica SMW 375, Kaltun Madencilik	50	2,7
Wollastonit	FW 325, Esan Madencilik	75	2,94
Cam Elyaf	Glass Fiber BMC 3, Paşabahçe Şişe Cam AŞ..	Nom.12/13 µ 4,5 mm	2,54
Salpa Tozu	Tader A.Ş.	100	1,47

Dolgu maddelerinin seçiminde önem taşıyan faktörlerden biri malzemenin parçacık geometrisidir. Parçacık şekline göre malzemeyle elastomer arasındaki temas yüzeyi ve buna bağlı olarak birçok mekanik özellikler de değişebilmektedir. Parçacık geometrisi aynı zamanda özelliklerin izotropisini (malzemenin özelliklerinin yöne

bağlı olması) de belirler. Küresel ya da küp şeklindeki parçacıklar (örneğin; cam küre, kalsit) izotropik özellikler sağlarken, boyut oranları yüksek olan parçacıklar (örneğin; cam elyaf) anizotropik özellikler gösterir. Örneğin; cam elyaf dolgu plastiklerin genellikle akış yönündeki mekanik özellikleri akış yönüne dik olandan daha düşüktür. Yine elyaflı ürünlerde de akış ve akışa dik yönde çekme oranları farklı olacağından kalıplama sonrası parçada çarpılmalar görülebilir. Parçacık geometrisi haricinde dolgu maddelerinde önem taşıyan faktörler; parçacık boyu ve dağılımı, dolgu oranı, kimyasal yapı, yüzey aktivitesi, ısısal özellikler, elektriksel özellikler, yoğunluk, sertlik, yüzey kaplaması, maliyet olarak sıralanabilir [87].

3. 4. 1. Cam küre (Quartz -75)

Cam küre; az çok saf halde bulunan kristalleşmiş silisyum dioksit (SiO_2) çeşitlerine verilen addır. Kuars, birçok kayacın bünyesinde, yer kabuğunda en yaygın bulunan özgül ağırlığı $2,85 \text{ g/cm}^3$, çizgisi beyaz, çabuk kırılır ve kırılma yüzü sedef içi şeklinde (Konkoidal), ergime sıcaklığı $1785 \text{ }^\circ\text{C}$ olan kayaç yapıcı bir ana mineraldir.

Karayolları işaretlemesinde ve fosforlamada kullanılan cam kürecik, tüm dünyadaki geçmişi yakın zaman dayanmaktadır. Tüm dünyada yansıma (reflection) başlığı altında üretilen cam kürecik üretimi, insan hayatının değerinin ilerlemişlik göstergesiyle paralel olarak daha fazla önem kazanmasıyla, çoğunlukla trafikte kullanılmak üzere üretimi ve yaygınlığı gün geçtikçe artmaktadır [88].

Hemen hemen her türlü boya çeşidine karıştırılarak kullanılan cam küreciğin farklı kullanım amaçlarına göre değişik ebat ve türde üretimi söz konusudur. Boyalara katılarak kullanılan cam kürecik karanlıkta veya görüş mesafesinin kısa olduğunda ışık yansıması sayesinde görüşü ve ilgiyi arttırmaktadır. Plastik malzemelerde ekstrüzyon ve enjeksiyon yöntemine uygun olmaları, aşınma direnci ve sertlik özellikleri nedeni ile dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Deneylerde dolgu olarak kullanılan cam küre; Aydın, Çine’de faaliyet gösteren Kaltun Madencilik AŞ’den temin edilmiştir.

3. 4. 2. Mika tozu (Mica SMW 375)

Mika çok kolay dilimlenen yapraksı bir silikat grubuna verilen addır. En yaygın olan mineralleri beyaz mika ve siyah mika dır.

Mika genellikle $K_2Al_4(Al_4Si_6O_{20})$ formülü müskovit veya $K_2(MgFe^{+2})_6(OHF)_4$ formülü flogopite minerallerinden elde edilir. Lamellar yapıya sahip bir mineraldir. Özgül ağırlığı $2,7 \text{ gr/cm}^3$ dir. Mika tozu termoplastiklere; yüksek dayanıklılık, sağlamlık, yüksek boyutsal sabitlik, yalıtkanlığa karşı iyi elektriksel özellikler, ısı altında boyutsal sabitlik kazandırır.

Mika kristalli kayaçların çoğunda bulunur ve granitin üç temel mineralinden birini teşkil eder. Ayrıca granitlerin parçalanmasından meydana gelen kumtaşları, kumlar ve mikasişter içinde de bulunur. En önemli özelliği yalıtkan olmasıdır. Mika $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in üstünde bile sıcaklıktan etkilenmez yapısını değiştirmez.

Mikanın kullanımı; yalıtkanlığı, saydamlığı ve ince levhalara ayrılabilmesi gibi niteliklerine bağlı olarak elektronik, plastik-boya ve kâğıt sanayiinde, yapı malzemeleri üretiminde, sondajcılıkta, lastik ve duvar kâğıdı imalinde görülür [88]. Plastiklerde yüksek sıcaklıklara karşı direnci, yüksek sertlik, boyut kararlılığı, iyi elektrik özelliği ve ekonomik özellikleri nedeniyle dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Deneylede dolgu olarak kullanılan mika tozları; Aydın, Çine'de faaliyet gösteren Kaltun Madencilik AŞ'den temin edilmiştir.

3. 4. 3. Wollastonit (FW 325)

Asit intrusiflerin kalkerlerle kantağında oluşan bir kalsiyum silikat minerali ($CaSiO_3$) dir. Saf halde iken rengi beyaz olup, lifsi görünüşlüdür. Yoğunluğu $2,94 \text{ g/cm}^3$ tür. Çeşitli impüritelerle rengi kurşuni veya kahverengine dönebilir. Enerji tasarrufu yanında düşük pişme küçülmesi, yüksek ısıya dayanımı, yüksek mekanik direnci, kontrol edilebilir porozite ve iyi izolasyon kabiliyeti gibi özellikleri, kullanım yerlerini belirler. Buna göre yer ve duvar karoları, tek pişirimli fayans imali, elektrik izolatörleri, porselen, sır, emaye, mineral elyaf, beyaz boya ve abrasiv disk imalinde kullanılır. Plastiklerdeki ısı kararlılığı, elektrik direnci, kimyasal direnç ve mekanik

özellikleri artırması nedeni ile çalışmada dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. Deneylerde dolgu olarak kullanılan wollastonit; Eczacıbaşı Grubu bünyesinde faaliyet gösteren Esan Endüstriyel Hammaddeler AŞ'den temin edilmiştir [89].

3. 4. 4. Cam elyaf (Glass Fiber BMC 3)

Cam elyafı, dünyanın her yerinde kullanım amacına uygun nitelikteki alkalisiz düşük "E" camının, 5–20 mikron çaplarında devamlı proses ile ince lifler halinde çekilmiş türüdür.

Silisyum, kalsiyum, alüminyum ve boroksit karışımından meydana gelen gözle seçilmesi zor cam elyaf tanecikleri bir bağlayıcı malzeme aracılığı ile birbirine bağlanarak aynen kumaş topları gibi, belli boy ve ölçülerde satılır. Bağlayıcı eleman işleme sırasında reçine tarafından çözülür ve elyaflar bir alttaki katla ve birbirleriyle reçineler sayesinde yapıştırılırlar. Elyaflar metrekare ağırlıklarına göre tasnif edilir ve satılırlar (300, 450 veya 600 g/m² gibi) [90].

1940'lı yıllardan bu yana, değişik cam elyafı tipleri plastiklerin takviyesinde kullanılmaktadır.

Cam elyaflar; kırılğan bir yapıya sahip olan plastiklerin çekme ve eğilme dayanımları, rijitlik ve darbe dayanımları gibi fiziksel özellikleri arttırılabilmektedir. Cam elyafı başlangıçta sadece termoset yapıdaki plastiklerin takviyesinde kullanılırken, günümüzde termoplastiklerin takviyesinde de hızlı bir artış göstermektedir.

İplikler ve lifler halinde bulunabildiği gibi kırılmış ve toz halde de üretilmektedir. Kopma dayanımı ve sertlik değerini artırır. Esneme dayanımını artırıcı özellikleri nedeni ile dolgu maddesi olarak kullanılmıştır [90]. Deneylerde kullanılan kırılmış cam elyaflar Paşabahçe Cam Sanayinin Kocaeli, Gebze fabrikasından temin edilmiştir.

3. 4. 5 Salpa tozu

Ayakkabı taban ve ökçe yapımında kullanılan köselelerin artık tozlarıdır. Genellikle ya çöp olarak atılır yada son yıllarda olduğu gibi hamur haline getirilerek fort ve bombe malzemesi olarak plaka şekline getirilerek değerlendirilir. Kösele parçacıkları öğütülerek tane büyüklükleri 100 µm büyüklüğüne getirilmiştir. Mineral esaslı dolgu maddelerine göre oldukça hafiftir. Ucuz, düşük yoğunluk özellikleri ve atık değerlendirme maksadı güdülerak dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

3. 5. Çalışmada Kullanılan Kauçuk Malzemeler ve Özellikleri

3. 5. 1. Doğal Kauçuk (NR)

Deneylerde kullanılan doğal kauçuk NR RSS 3 ticari isimle piyasada satılmaktadır. Doğal kauçuğun ampirik formülü C_5H_8 dir. Yoğunluğu $0,93 \text{ gr/cm}^3$ tür. NR RSS 3 (Ribbed Smoked Sheet). Doğal kauçuğun 2/3 otomobil araçları üretiminde kullanılmaktadır [12]. Kauçuk deneylerde hiç bir işleme tabi tutulmadan kullanılmış olup Eral Protec Firmasından temin edilmiştir.

3. 5. 2. Stiren Butadien Kauçuk (SBR)

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk çeşididir. 75/25 oranında Butadien/Stiren karışımından oluşur. SBR 1502 ticari isimle satılmaktadır. Yoğunluğu $0,94 \text{ gr/cm}^3$ tür. Kauçuk deneylerde hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Doğal kauçuğa benzer yapıda kopolimer oluşturur. Birçok uygulamada doğal kauçuğun yerine kullanılmıştır [13]. Endüstride en çok araç lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Açık renkli teknik malzemelerdir. Deneylerde Petkim AŞ'nin ürettiği SBR 1502 kauçuğu kullanılmıştır.

3. 6. Yöntem

3. 6. 1. Deney malzemelerinin hazırlanması

İlk deneysel çalışmada bir işletmede üretilen karbon siyahı ve kaolen dolgulu bir klasik taban formülü ve farklı karbon siyahları ve yumuşatıcıların kullanıldığı formül ile karbon siyahına ilave dolgu olarak cam küre, cam elyaf, wollastonit, mika tozu ve salpa tozunun % 8,15 oranlarında (500'er gram) katıldığı formüller kullanılmıştır.

Deneylerde Doğal Kauçuk (NR RSS3) ile Stiren Butadien Kauçuğun (SBR 1502) belli oranlardaki karışımları kullanılmıştır. NR RSS3 ve SBR 1502 kauçuk kullanımına bağlı kalınarak sadece dolgu maddeleri ve katkı maddeleri değişik miktarlarda ilave edilerek aynı şartlar altında hamurlar hazırlanarak vulkanizasyon işlemi yapılmıştır. Hazırlanan taban şeklindeki levhalardan deney numuneleri hazırlanarak testler yapılmıştır. Kauçuk hamur karışımlarının hazırlanması ve vulkanizasyon işlemleri Endüstride Fatih Ökçe AŞ firmasında yapılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan formül değerlerine göre, NR/SBR dolgular ve katkı maddeleri tartılarak kauçuk hamurları karışım hazırlama (banbury) makinesinde hazırlanmıştır. Önce NR/SBR kauçukları ön karıştırmaya tabi tutulmuştur. Bu işlemde sonra az miktarda kullanılan ve karışımı zor olan koruyucu ve hızlandırıcı türü katkı maddeleri elastomer karışımına katılarak homojen bir yapı sağlanıncaya kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra karbon siyahı ve diğer dolgu maddelerinden bir kısmı stearik asit ile karışıma ilave edilmiş ardından yumuşatıcı olarak kullanılan yağ ve kalan dolgu maddeleri son aşamada ise kükürt ve hızlandırıcılar karışıma ilave edilmiştir. Her bir malzeme ilave edildikten sonra homojen bir yapı elde edilinceye kadar karıştırma işlemi sürmüştür. TS 4669'a göre hamur elastomer levhalar halinde kesilmiş ve taban kalıbı hacmine göre dilimlenerek tartılmıştır [91].

TS 1490'a göre şartlandırılan ve hazırlanan kauçuk numuneler 160–165 °C de ve 160 atmosfer basınç altında 5 dakika süre ile preslerde kükürt ile vulkanize edilerek taban şeklinde elastomer levha haline getirilmiştir. Malzemeler oda sıcaklığında 24 saat

bekletildikten sonra elde edilen elastomer tabanlardan test numuneleri çıkarılmıştır [92].

3. 6. 2. Deney numunelerinin hazırlanmasında kullanılan makineler

3. 6. 2. 1. Karışım hazırlama makinesi (banbury)

Banbury, özellikle plastik ve kauçuk sanayisinin temel makinelerinden biridir. Hammadde tanklarından veya bölümlerinden, hortumu yardımıyla aldığı hammaddeyi, üretilecek mamulün tipine göre değişik sıcaklık ve basınçlarda, mikserlerde karıştırılabilecek duruma getirir. Çalışmalarda; karışım hazırlama banbury iç sıcaklığı 80 °C olarak alınmıştır.

Kauçuk formülünü oluşturan dolgu maddeleri, çeşitli kimyasal maddeler, kauçuk ve kauçuk yağları, hammadde tedarik hortumlarıyla, banbury silindirine çekilerek üretilecek kauçuklu ürünün tipine uygun basınç ve sıcaklıklarda, işlenebilecek yarı mamul hamur oluşturulmuştur Şekil 3.1’de hamur karışımlarının hazırlandığı makine görülmektedir.



Şekil 3.1. Hamur hazırlama makinesi

3. 6. 2. 2. Vulkanizasyon presi

Elastomer tip kauçukların çapraz bağ (vulkanizasyon) oluşumunda kullanılan preslerdir. Çalışmalarda vulkanizasyon işlemleri için elektrik enerjisi ile çalışan hidrolik pres kullanılmıştır. Alt ve üst plaka ısı kontrolleri ± 2 °C hassasiyetindedir.

Otomatik zaman ayarlı olan bu presin ısıtma sistemi elektrik rezistanslıdır. Hidrolik basınçlı olduğu için presin kapama kuvveti ayarlanabilmektedir. Şekil 3.2’de numune tabanların pişirildiği vulkanizasyon presi görülmektedir. Numuneler 165 °C de pişirilmiştir [71].



Şekil 3. 2. Vulkanizasyon presi

Şekil 3.3’de sıcak prese kauçuk levhalarının yerleştirilmesi ve vulkanizasyon sonrası presten tabanların çıkarılması işlemi görülmektedir.



Şekil 3.3. Kauçuk hamurlarının vulkanizasyon presine yerleştirilmesi ve vulkanizasyon sonrası tabanların çıkarılması

3. 6. 2. 3. Numune Kesme Presi

Deney numunelerinin numune şekillerine göre özel olarak imal edilmiş kesim yapma işlemlerinde kullanılan ve bıçaklara sahip olan hidrolik preslerdir. Eser marka bu kesim presi TS 5499’a uygun olarak uzama, kopma, yırtılma vb. gibi testler için

istenilen ölçülerdeki test numunelerini hassas ölçülerde kesmek için kullanılmıştır. [91]. Şekil 3.4'te mekaniksel deneyler için hazırlanmış kesim bıçaklarının biçimine göre hidrolik sistemle çalışan kesme presini görülmektedir.



Şekil 3.4. Numune kesme presini

Şekil 3.5'de mekaniksel deneyler için test numuneleri alınmış taban malzemeleri görülmektedir. Uygulanan her test yöntemine göre standartlarda belirlenen numune sayısına göre malzemeler kesim presinde özel hazırlanmış kesim bıçakları ile kesilmiştir.



Şekil 3.5. Test numuneleri alınmış elastomer tabanlar

3. 6 2. 4. Kalınlık ölçme cihazı

Kauçuk test numuneleri için özel geliştirilmiş 0–10 mm kalınlıkları 0,01 mm hassasiyetle ölçebilmektedir. Kopma, uzama, yırtılma vb. test numunelerinin kalınlıklarını ölçmede kullanılmaktadır. Şekil 3.6'da kalınlık ölçmede kullanılan cihaz görülmektedir.



Şekil 3.6. Kalınlık ölçme cihazı



Şekil 3.7 Hassas terazi

3. 6. 2. 5. Hassas terazi

Çalışmalarda laboratuvar tipi Acculab VIC-612 marka 15–30 °C aralığında çalışmaya uygun ve 0,01 g hassasiyetle tartım yapma imkânına sahip terazi kullanılmıştır [92]. Hassas terazinin kapasitesi 610 g dır. Şekil 3.7'de kauçuk katkı maddelerinin tartılmasında kullanılan hassas terazi görülmektedir.

3. 7. Deney Yöntemleri

Yapılan bütün deneyler ve kondüsyonlama işlemleri kauçuk esaslı elastomer malzemeler için belirlenen TS, EN ve SATRA normlarına uygun olarak Dema Deri Mamulleri AŞ test laboratuvarında yapılmıştır.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan kauçuk karışımlarının banburide hazırlanmasından, sıcak preslerde pişirilmesine kadar numunelerin proses şartlarının aynı olmasına dikkat edilmiştir.

TS 2946 ve TS EN ISO 20344'e göre hazırlanan karışımlar tekrar vulkanizasyon presinde ± 2 °C duyarlı sıcaklık kontrolü ile ve 160 atmosfer basınç altında vulkanize edilerek ayakkabı tabanı haline dönüştürüldü. [93, 94]. Karışım hazırlama ve vulkanizasyon işlemlerinde numunelere uygulanan proses şartları Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Numune proses şartları

Uygulanan Proses	Proses Şartı
Karıştırma Süresi (dk.)	12 dk.
Banbury İç Sıcaklığı	80 °C
Çalışma Sıcaklığı (°C)	160–165
Bekleme Süresi (dk.)	5
Pres Basıncı (bar)	160

Malzemeler üretildikten sonra 24 saat bekletilerek deneylere başlanmıştır. Kauçuk deney numuneleri mekanik testlere tabi tutulmadan evvel standartlara göre 23 °C ve % 50 bağıl nemde bekletilmiştir. Sıcaklık toleransı genel olarak ± 2 °C alınmıştır [82].

Hazırlanan taban malzemelerinden standartlara uygun olarak beş adet numune parçası pres bıçakları ile kesilerek testler yapılmıştır. Numune parçalarının test değerlerini hesaplamada bu parçaların ortalama değeri alınmıştır.

3. 7. 1. Yoğunluk ölçümü

Taban malzemesinin yoğunluğu ayakkabı ağırlığını direkt etkilemektedir. Ayakkabılarda ayak konforu açısından yoğunluğun düşük olması istenilen bir özelliktir.

Yoğunluk; elastomerin belirli bir sıcaklıkta birim hacminin kütlesine verilen isimdir. Birimi g/cm^3 olarak ifade edilmektedir [95].

Deneyleerde kullanılan cihaz; TS 2827'ye uygun ölçüm yapan Sartorius BP 310S marka Alman malı bir cihazdır [95]. Maksimum 310 g ağırlığına kadar olan cisimlerin yoğunluğu ölçülebilmektedir. $\pm 0,001$ g yoğunluk ölçme hassasiyetindedir. Şekil 3.8'de yoğunluk ölçme cihazı görülmektedir.



Şekil 3.8. Yoğunluk ölçme cihazı

Malzeme yoğunluğu ölçümünde; önce numune tartılır cihaz sıfırlanır ve aynı numune suyun içine atılarak ilk ağırlık son ağırlığa bölünerek yoğunluk hesaplanır. Sudan hafif malzemelerin yoğunluklarını ölçmede de kullanılır [95]. Yoğunluk ölçme cihazı aynı zamanda hassas terazi olarak da kullanılabilir. Yoğunluk ölçmede kullanılan saf suyun sıcaklığı 23 ± 2 °C olmalıdır. Yoğunluk değerleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

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

- d: Parça yoğunluğu (g/cm³)
- m₁: Malzemenin havadaki ağırlığı (g)
- m₂: Malzemenin sudaki ağırlığı (g)
- ds: Saf suyun yoğunluğu (1 g/cm³)

3. 7. 2. Sertlik ölçümü

Elastomer esaslı kauçuk tabanlarda sertlik değerleri TS 5499'da üretim sonrası işleme tekniklerine göre iki gruba ayrılmıştır [82]. Sertlik değeri en az 55 Shore A olanlar havuzlu hazır taban olarak kullanılırlar ve üretim sonrası hiç bir yüzey işlemine tabi tutulmazlar.

Aşırı sert tabanlar ayak konforu açısından olumsuz etki yapar [24]. Ayrıca elastomerlerde sertlik ile aşınma direnci ters orantılıdır. Uygun formülasyon olmazsa aşırı sertlik taban malzemelerinde kırılma ve aşınmaya sebep olur [43].

Kauçuk malzemelerin sertliği genelde metal ve sivri bir malzemenin batmasına karşı gösterilen direncin ölçülmesi ile ifade edilir.

Elastomer esaslı havuzlu taban malzemelerde istenen sertlik değeri asgari 55 Shore A dır. Deneylerde TS 1324'e göre ölçüm yapan PTC Instruments marka Amerikan malı cihaz (durometre) kullanılmıştır [96]. Durometrede batma ucu küt bir koni görünümünde olup ölçüm düz bir zeminde yapılmakta ve ölçüm sonucu Shore A cinsinden gösterilmektedir. Şekil 3.9'da deney numunelerinin sertlik ölçümlerinin yapıldığı sertlik ölçme cihazı görülmektedir. Sertlik ölçümü yapılan malzemelerin kalınlığının 6 mm den büyük ve en az 30 mm çapında olmasına dikkat edilmiştir. Sertlik ölçümleri vulkanizasyon işleminden 24 saat sonra 23 ± 2 °C de yapılmıştır [9].



Şekil 3.9. Sertlik ölçme cihazı

3. 7. 3. Çekme deneyi

Malzemelerin statik yük altındaki dayanım özelliklerini ortaya çıkarmak için uygulanan mekanik deneydir. Deney sonunda her noktadaki gerilme ve % uzama değerleri hesaplanır.

Çalışmada çekme deneyi grafikleri, kopma dayanımı ve % uzama değerleri hesaplamalarda kullanılmıştır.

Kopma dayanımı; kopma anında ölçülen kuvvetin numunenin ilk kesitine oranıdır. Kopma deneylerinde kullanılan TS 5499 standartlarına uygun olan tensometre cihazı DVT3 e modeldir Devotrans firması tarafından üretilmiş [82].

Kopma dayanımı ve kopma uzaması deneyleri için çekme hızı 10 mm/sn de yapılmıştır. Şekil 3.10'da görülen tensometre cihazı özel olarak hazırlanmış numune ve kesim bıçağı görülmektedir. Deney çalışmaları TS EN ISO 12803 normuna göre yapılmıştır [97].



a) Tensometre (çekme) cihazı



b) Numune ve kesim bıçağı

Şekil 3.10. Çekme cihazı, kopma dayanımı kesim bıçağı

Özel kesim bıçakları ile kesilen deney numunelerinin kalınlığı mikrometre ile birkaç yerinden ölçülmüştür. Numune boyutları için kabul edilir tolerans $\pm 0,05$ mm. dir.

Kopma uzaması aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\delta = \frac{l_r - l_0}{l_0} * 100 \quad (4. 2)$$

L_0 :	İlk boy (mm)
L_r :	Son boy (mm)
δ :	Kopma uzaması (%)

Kopma dayanımı da aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

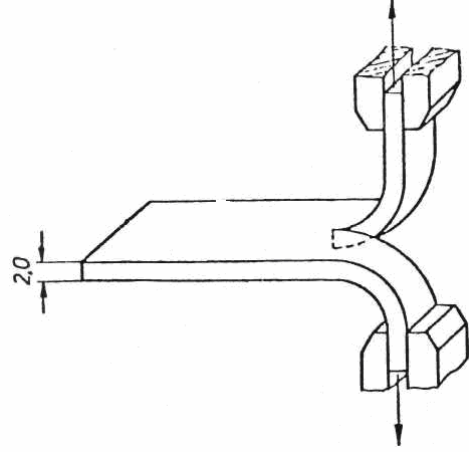
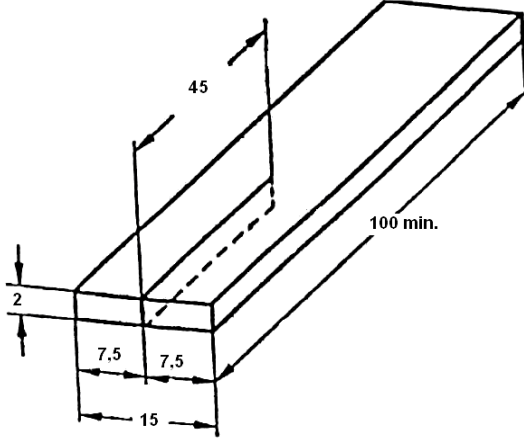
$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (4. 3)$$

σ_{\max} :	Kopma dayanımı (MPa / mm ²)
F_{\max} :	Uygulanan en yüksek kuvvet (MPa)
A_0 :	Başlangıç kesiti (mm ²)

3. 7. 4 Yırtılma deneyi

Kauçuk taban malzemeleri için TS 4698 ve TS EN 12771'e göre en az olması gereken yırtılma kuvveti 6 kg/mm dir [83, 98]. Yırtılma deneyi numuneleri standartta belirtilen ölçülerde özel bıçaklarla şerit şeklinde kesildikten sonra çekme cihazında yırtılma dayanımı ölçülür. Deney numunelerini çekme hızı $8 \pm 0,8$ mm/s dir.

Şekil 3.11’de TS 4698’e göre yırtılma deneyi numunesi. Şekil 3.12’de ise hazırlanmış pantolon şeklindeki numunenin çekme cihazına çenelerine bağlanması ve test ediliş yöntemi görülmektedir.



Şekil 3.11. Şerit şeklinde deney numunesi

Şekil 3.12 Numunenin çekme cihazına yerleştirilmesi

Yırtılma; pantolon şekilli deney numunelerinin kesiğini yırtmak için gerekli olan kuvvetin deney parçası kalınlığına oranı olarak tarif edilebilir [83]. Yırtılma dayanımı birimi kg/mm olarak alınmıştır. Cihazın çekme hızı 10 mm/sn olarak ayarlanmıştır. Yırtılma dayanımı değerleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$T_s = \frac{F}{t} \quad (4.4)$$

Ts: Yırtılma dayanımı (N/mm) (kg/mm)

F: Yırtılma kuvveti (N) (kg)

t: Deney numunesinin ortalama değer kalınlığı (mm)

3.7.5. Uzama deneyi

Elastomer malzemelerin uzama kabiliyeti için yapılan bir deneydir. Kesim bıçağı ile kesilen papyon şeklinde numunenin tensometre cihazında çekilmesi ile hesaplanır.

Tanım olarak; Numune çubuğun koptuğu anda ölçülen geri dönüşümsüz uzama miktarıdır. Yüzde uzama olarak ifade edilir % uzama, kauçuk malzemenin elastikiyetini gösteren değerlerden biridir. Ayakkabı tabanı için kullanılan kauçuklarda istenilen minimum % uzama miktarı 200 dür [97]. % uzama dayanımı değerleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\% L = \frac{L_r}{L_0} * 100 \quad (4.5)$$

L_0 : İlk boy (mm)

L_r : Son boy (mm)

L: % uzama miktarı

3. 7. 6. Bennewart bükme deneyi

Ayakkabı taban malzemelerinin yürüme esnasında en çok maruz kaldığı hareket bükülmedir.

Taban malzemelerinin bükülebilme kabiliyetini ölçmede kullanılan bennewart bükme cihazı Prestig marka olup Türkiye’de üretilmiştir. Cihaz 25–100 °C sıcaklıklar arasında çalışmaya uygun olarak tasarlanmıştır (Şekil 3.13). Cihaza bağlanan taban 90° açı ile bükülebilmektedir [94].



Şekil 3.13. Bennewart bükme cihazı

3. 7. 7. Aşınma deneyi

Ayakkabı taban malzemelerinden istenilen aşınma dayanımı kullanım koşullarına göre değişmektedir. Genellikle elastomer esaslı kauçuk tabanlar ayağı iyi koruması ve sıcak tutması nedeni ile kışlık ayakkabı, iş ayakkabısı, bot ve güvenlik ayakkabısı gibi pek çok ayakkabı çeşidinde kullanılır. Yüksek aşınma taban malzemelerinin kısa ömürlü olmasına ve kısa sürede yıpranmasına sebep olmaktadır.

Ayakkabı dış tabanları için aşınma deney metotlarını içeren TS EN 12770 numaralı standart referans olarak kullanılmıştır [99]. Deneylerde kullanılan cihaz Heckert firmasına ait Karl Schröder marka bir cihazdır. Aşınma numunelerinin kalınlığı en az 4 mm ve çapı 16 mm olmalıdır. Kauçuk kalınlığı için numunenin takılacağı kafa ayarlanıp ve numune takılarak numunenin zımparaya tam temas etmesi sağlanmalıdır [99, 100]. Aşındırıcı olarak kullanılan zımpara alüminyum oksit olup tane büyüklüğü 60 numaradır. Aşındırmada deney numunesi tambura karşı $10\pm 0,2$ N'luk dik bir kuvvetle bastırılarak yapılır.

Aşınma testi öncesi malzeme numunesi tartılır. Aşınma testinden sonra numune tekrar tartılır. Şekil 3.15'de aşınma test cihazı görülmektedir. Cihaz çalıştırılarak test başlatılır. Test parçası bu tambur üzerinde 40 metre yol alacak şekilde cihaz 84 devir yapınca test sonlandırılır. 40 m den sonra cihazın numune takılı olan kafası kendiliğinden kalkar. Test parçasından geride kalan kısım tutucudan çıkartılarak yeniden tartılır. Bu işlemler beş numuneye de uygulandıktan sonra hesaplamalara başlanır [101].



Şekil 3.15. Aşınma test cihazı

Önce test edilen parçanın yoğunluğu tespit edilir. Bu yoğunluk değeri bağıl hacim kaybının hesaplanmasında kullanılacaktır [99, 100]. Tartım sonucunda bulunan değerler ile bağıl kütle kaybı ve bağıl hacim kaybı hesaplanır. Bu hesaplamalar her test numunesi için de yapılır ve bulunan değerlerin ortalaması alınarak sonuç bulunur.

$$\Delta V_{\text{rel}} = \frac{\Delta m_1 * \Delta m_{\text{const}}}{\Delta \rho_t * \Delta m_r} \quad (4.6)$$

ΔV_{rel} :	Aşınma miktarı (Bağıl hacim kaybı) (mm^3)
Δm_t :	Deney numunenin kütle kaybı (mg)
$\Delta \rho_t$:	Deney numunenin yoğunluğu (mg/mm^3)
Δm_r :	Standart referans kauçuğu deney numunesinin kütle kaybı (mg)
Δm_{const} :	Standart, referans kauçuğu deney numunesinin kütle kaybının belirlenmiş değeri (200 mg)

* Δm_{const} değeri A Metodunda kullanılan Standart Referans Kauçuk No.1 için 200 mg olarak belirlenmiştir [99].

3. 7. 8. SEM incelemeleri

Aşınma deneyi sonucu elastomer malzemelerdeki içyapıyı ve aşınma ve kırılma sonrası dolgu maddelerinin davranışlarını görmek için taramalı elektro mikroskopta (SEM) görüntüler elde edilmiştir. Görüntüleri elde ederken numuneler altınla kaplanmıştır. Altın kaplama işlemi SC7620 Polaraon Sputer Coater altın kaplama cihazı ile yapılmıştır. Malzemelerin aşınma ve kırılma yüzeyleri iletkenliği artırmak için 5-6 nm altınla kaplanmıştır [102].

Deneylerde kullanılan SEM (Scanning Electron Microscope) JEOL, JSM-5900 marka ve Japon malıdır. Şekil 3.16'da deneylerde kullanılan SEM cihazı görülmektedir.

Yüksek çözünürlükte ve yüksek büyütme oranlarında görüntü sağlayan SEM tekniği ile örneklerin gaz morgolojileri incelenebilmekte, kırılma, aşınma ve deformasyon mekanizması hakkında bilgi alınabilmektedir. Çalışmada BO, B1, B2, B3 ve B4 grubu malzemelerin aşınmış yüzeyleri, altınla kaplanarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.16. (SEM)Taramalı Elektron mikroskobu

Ayrıca sıvı azotta $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığında 4 dk bekletilen BO, CK1, W1, MT1 numuneleri bir tutucu yardımı ile rasgele kırılarak altınla kaplanmıştır. Örneklerinin kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Mikro-yapı görüntülerinin incelenmesi sırasında mikroskobun çalışma voltajı 20 kV olarak ayarlandı ve görüntüler bilgisayar ortamında analiz edilmiştir. İncelenecek örneklerin aşınmış ve kırılmış yüzeyleri üzerine yabancı maddelerin bulaşmamasına dikkat edildi. Çekilen mikro-yapı görüntülerin bütün aşınma yüzeyini temsil etmesi amacıyla sırayla 250, 500 ve 1000 kez büyütme oranları kullanılmıştır.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Araştırmada kullanılan test numuneleri NR/SBR tipi elastomer esaslı ilave dolgulu kauçuk malzemelerden alınmıştır. Koşullu değişkenlerin etkisi her kauçuk hamuru için genel olarak dolgu maddesi niceliğine göre gösterilmiştir. Taban malzemelerinde aranılan temel özelliklerden olan ve araştırmada incelenen yoğunluk, sertlik, aşınma miktarı, kopma dayanımı, % uzama miktarı, yırtılma dayanımı, birim fiyat sonuçları ve karşılaştırma grafikleri NR/SBR elastomer esaslı kauçuklardaki dolgu miktarlarına göre ayrı ayrı verilmiştir.

Deneysel çalışmaların sonuçları Klasik formül, birinci aşama (A) karışımı ve ikinci aşama (B) olmak üzere üç farklı formül grubuna aittir. İlk aşamada; klasik formül ile birinci aşama formüllerinden elde edilen numunelere ait sonuçlar verilerek birbiri ile karşılaştırılmıştır. Daha sonra ise formül A da belirlenen mekanik değerlerin iyileştirilmesine yönelik olarak geliştirilen ikinci aşama formül numunelerine ait sonuçlar verilerek karşılaştırılmıştır.

4. 1. Birinci Aşama Kauçuk Karışımlarının Test Sonuçları

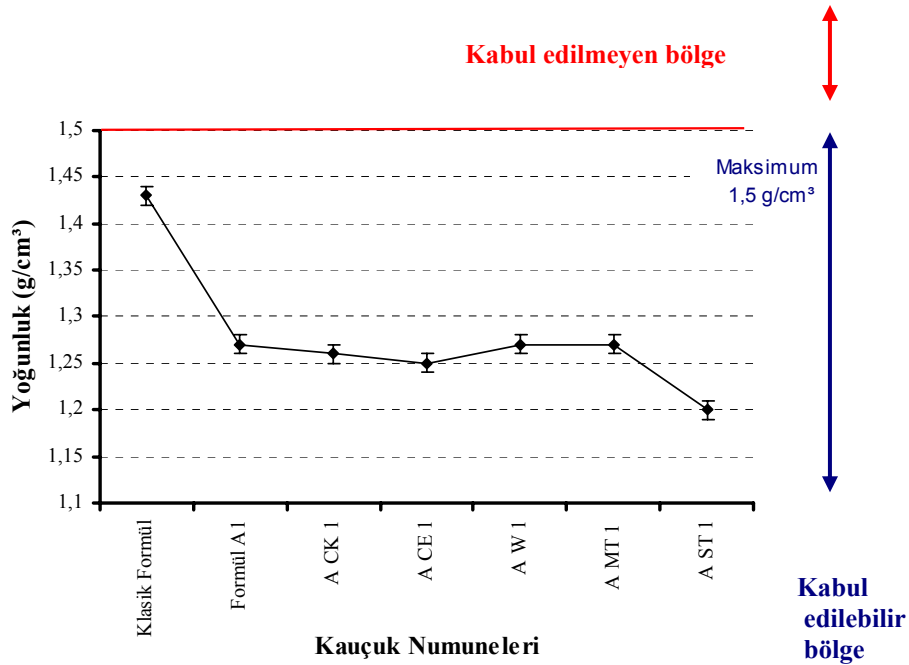
Bu kısımda klasik ve birinci aşama (A) formülleri ile üretilen numunelere ait elde edilen yoğunluk, sertlik, aşınma miktarı, kopma dayanımı, % uzama miktarları, yırtılma dayanımı değerleri verilecek ve her formül değerleri birbirleri ile karşılaştırılarak tartışma ve değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca her iki formül elde edilen ürünlerin karşılaştırmalı fiyat analizi de yapılmıştır.

4. 1. 1. Kullanılan dolgu malzemelerinin yoğunluk değerleri

Taban malzemesinin yoğunluğu, malzeme kalitesinin bir göstergesi olduğu için farklı dolgu malzemesi içeren kauçuk karışım hamurlarının yoğunluk değerleri tespit

edilmiştir. Elde edilen yoğunluk verileri birbirleri ile karşılaştırılarak Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde bütün yoğunluk değerleri TS tarafından önerilen maksimum $1,50 \text{ g/cm}^3$ değerinin % 15,2 ile 20 altında olduğu görülmektedir. Klasik hamur formülünün yoğunluk değeri ile farklı dolgu malzemesi içeren kauçuk karışım hamurlarının yoğunluk değerleri karşılaştırıldığında ise % 11,2 ile 16,1 arasında bir düşüşün sağlanmış olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak, klasik taban hamuru formülüne ilave dolgu malzemesi olarak mika tozu, salpa tozu, cam küre, wollastonit ve cam elyaf katıldığında, yoğunluk değerlerinin standartlarda önerilen azami sınırı ($1,50 \text{ g/cm}^3$) altına düşmesine sebep olmaktadır.



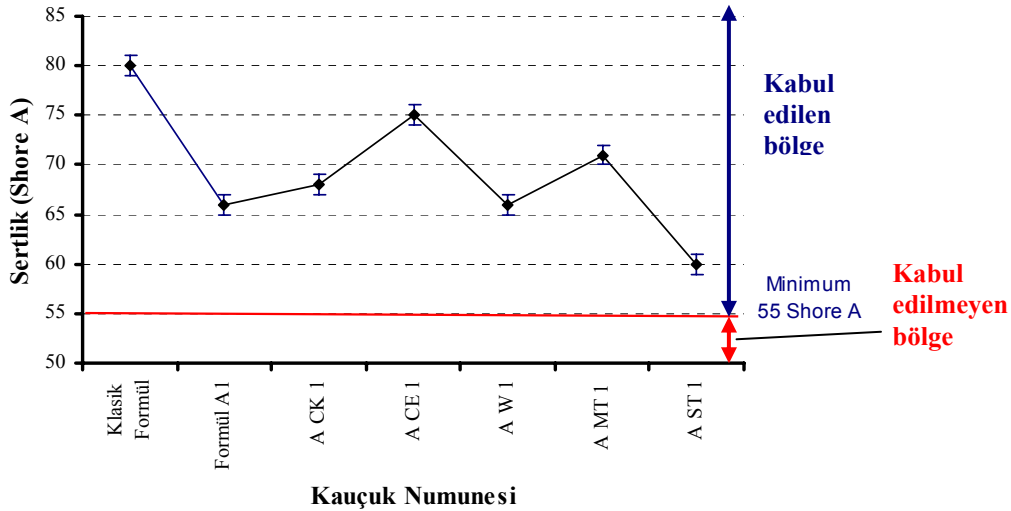
Şekil 4.1 Birinci aşama kauçuk numunelerinin yoğunluk değerleri

Karışımın yoğunluk düşüşü, dolgu malzemeleri yoğunluğunun düşük olması nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Çünkü dolgu malzemelerinin yoğunluk değerleri malzemenin yapısına göre farklılıklar göstermektedir (Tablo 3.6). Kuşkusuz bu durum kauçuk karışım hamurlarının yoğunluk değerlerine etki etmektedir. Savran’ın [13] yaptığı çalışmada yoğunluk düşüşünün dolgu ve katkı maddelerinin yoğunluklarından dolayı meydana gelebileceği ifade edilmiş olup sonuçların bu çalışma ile paralellik arz ettiği görülmektedir.

Genel bir değerlendirme olarak salpa tozu dışında kullanılan dolgu malzemeleri mineral özellikli dolgular olmasına rağmen elde edilen bütün yoğunluk değerleri önerilen maksimum $1,50 \text{ g/cm}^3$ değerlerinin altında ve uygun değerlerde bulunmuştur.

4. 1. 2. Birinci aşama malzeme grubu sertlik değerleri

Ayakkabılarda tabanın sertliği ayak konforu açısından önemli bir özelliktir. Ayakkabının kullanım ortamına göre tabanın sert ya da yumuşak olması tercih edilebilir. İncelenen taban kauçuk numuneleri için belirlenen sertlik değerleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Birinci aşama kauçuk numunelerinin sertlik değerleri

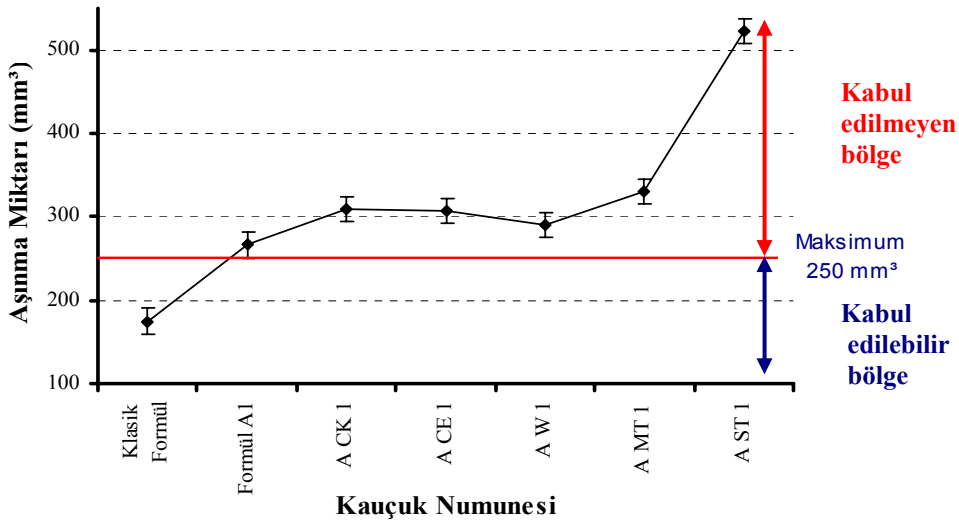
Malzemelerin sertlik değerleri incelendiğinde klasik formül olarak adlandırdığımız taban numunesinin sertlik değerinin en yüksek olduğu, diğer dolgu malzemeli kauçuk formüllerinde daha düşük sertlik değerleri belirlenmiştir. Buna rağmen bu değerler istenilen sertlik değerlerine yakınlık arz etmektedir.

İlave dolgularla istenilen en az sertlik değeri olan 55 Shore A ya göre % 9 ile % 36 arasında bir artış elde edilmiştir. Kuşkusuz sertlik değerleri aynı miktarda katılan ilave dolgu malzemelerine bağlı olarak değişmiştir. Dolgu malzemesine göre sertlik

değerlerindeki bu değişimler dolgu malzemelerinin partikül boyutu ve kimyasal özellikleri ile ilgilidir.

4. 1. 3. Birinci aşama malzeme grubu aşınma değerleri

Ayakkabılar dış koşullarda giyildiklerinden taban malzemelerinde aşınma dayanımının yüksek olması önemli bir özelliktir. Bu nedenle ayakkabının kullanılacağı ortama göre taban ve taban malzemesi seçimi yapmak gerekir. Deneylerde incelenen kauçuk numuneleri için belirlenen aşınma miktarları Şekil 4.3’de görülmektedir.



Şekil 4.3 Birinci aşama elastomer esaslı kauçuk numunelerinin aşınma miktarı değerleri

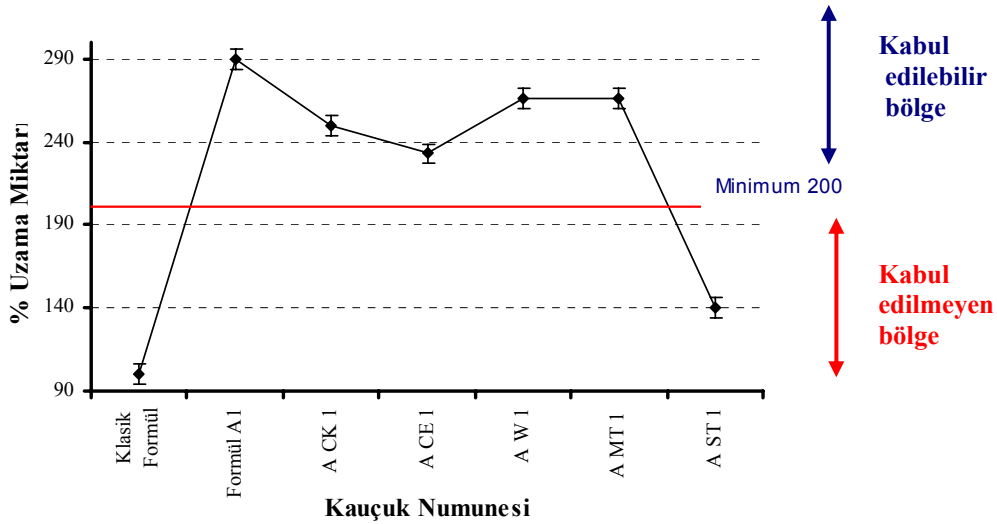
Elastomer esaslı ayakkabı tabanları için standartlarda belirlenen maksimum aşınma miktarı 250 mm³ tür [99]. Anılan şekildeki aşınma değeri incelendiğinde dolgu olarak salpa tozu kullanılan numunenin aşınma miktarının çok fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca diğer alternatif dolgu malzemelerinin kullanıldığı taban malzemelerinde aşınma standart değerlerin bir miktar üzerine çıkmıştır.

4. 1. 4. Birinci aşama malzeme grubu % uzama değerleri

Elastomer esaslı numune karışımlar için istenen minimum uzama miktarı % 200'dir. Şekil 4.4'de hazırlanan elastomer esaslı kauçuk numuneleri yüzde uzama miktarı karşılaştırması görülmektedir.

Anılan değerler incelendiğinde genel olarak % uzama miktarı değerleri standartlarda istenen minimum değer üzerinde bulunmuştur.

Salpa tozu dolgululu numunede (A ST1) salpa tozunun kauçuk içerisinde homojen bir yapı sağlamadığı için ve yeterli bir şekilde karışmadığı için topaklaşmaya ve pütürlü bir yüzeye neden olmuştur. Dolgu olarak kaolenin kullanıldığı klasik formülde ise uzama miktarı standartlara göre istenilen değer altında çıkmıştır.



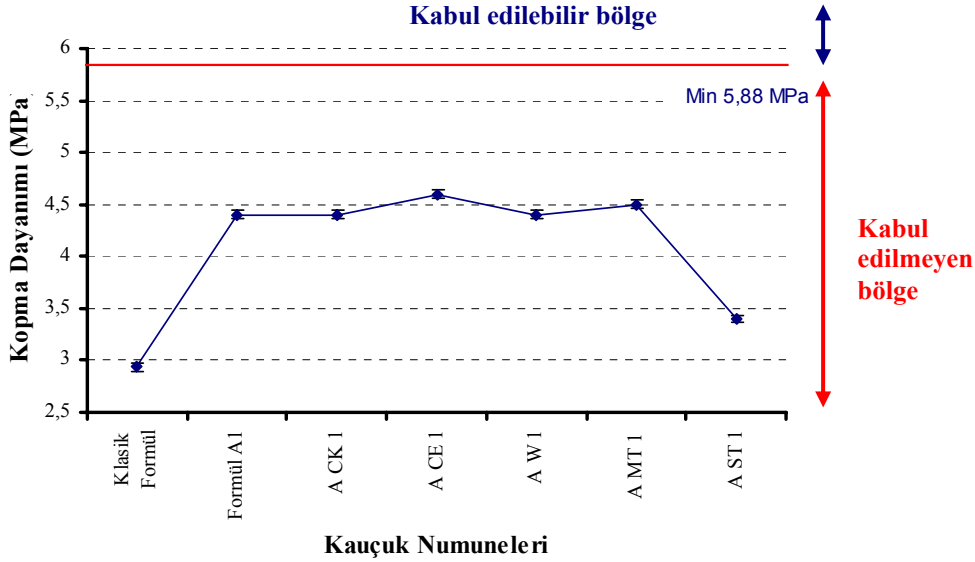
Şekil 4.4 Birinci aşama kauçuk numunelerinin % uzama değerleri

4. 1. 5. Birinci aşama malzeme grubu kopma dayanımı değerleri

Kopma dayanımı tabanlarda kalitenin bir göstergesidir. Ayakkabı tabanı olarak kullanılan elastomer esaslı numune karışımlarda istenilen kopma dayanımı değeri en az 5,88 MPa dir [97]. Askeri şartnamelerde ve özel şartlar için üretilen ayakkabılarda bu değer 15 MPa olması istenmektedir.

Malzemelerin kopma dayanımı değerleri Şekil 4.5'de verilmiştir. Testler sonunda bulunana bütün değerler standartlarda istenilen 5,88 MPa değerinin altında çıkmıştır.

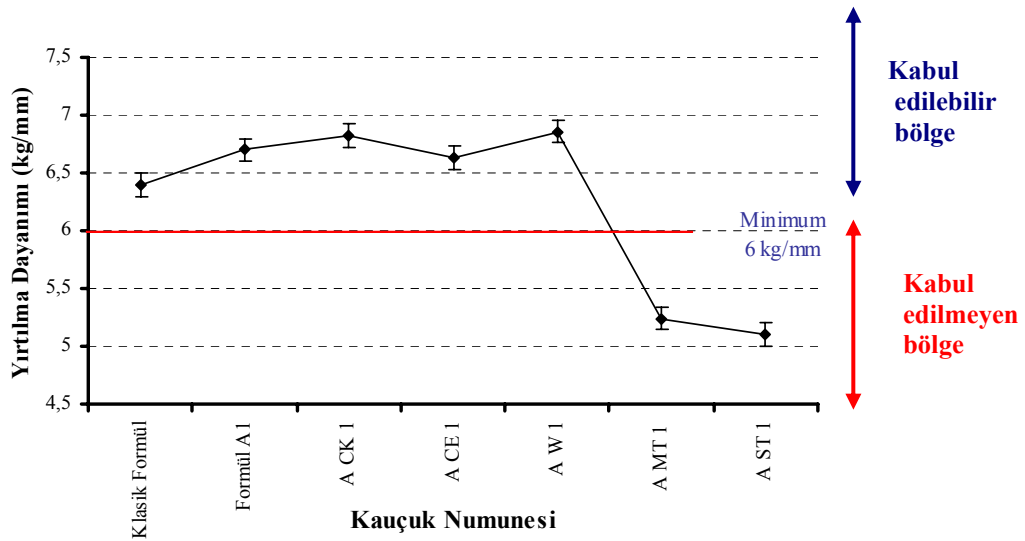
Özellikle dolgu olarak kaolin (klasik formül) ve salpa tozu kullanılan numunelerin kopma dayanımı değerleri istenilen değerlerin çok altındadır.



Şekil 4.5 Birinci aşama kauçuk numunelerinin kopma dayanımı değerleri

4. 1. 6. Birinci aşama malzeme grubu yırtılma dayanımı değerleri

Tabanların dış şartlara ve fiziksel darbelere karşı istenilen özelliklerden biri de yırtılma dayanımıdır. Elastomer esaslı kauçuk tabanlarda istenilen yırtılma dayanımı en az 6 kg/mm dir.



Şekil 4.6 Birinci aşama kauçuk numunelerinin yırtılma dayanımı değerleri

Mika tozu ve salpa tozu dolgulu kauçuk numunelerinin yırtılma dayanımı diğer malzemelere göre daha düşük çıktığı gözlenmiştir. Şekil 4.6'da yırtılma dayanımı değerleri görülmektedir. Wollastonit ve cam küre dolgulu karışımlar ise yüksek yırtılma dayanımına sahiptirler. Mika tozu ve salpa tozu dolgulu kauçuk numunelerinin yırtılma dayanımı diğer malzemelere göre daha düşük çıktığı gözlenmiştir.

4. 1. 7. Birinci aşama malzeme grubu bükülebilme (esnetme) değerleri

Ayakkabı tabanları için bükülebilme özelliği önemlidir. Yürüme esnasında ayak belli bir bükme hareketi yapar. Tabanlardan beklenen minimum esnetme standardı 30 000 adımdır [94]. Bennewart bükme deneyinde, taban malzemesi üzerinde standartlara göre 2 mm boyunda enlemesine standartlarda belirlenmiş yerlerden özel bir aletle 2x1 mm ölçülerinde bir çentik açılmıştır [94]. Bükme sonrası çentiklerin boyu büyüteçle ölçülerek malzemelerin bükülebilme kabiliyetlerinin uygun özelliklerde olup olmadığına karar verilmiştir. 30 000 adım sonunda kabul edilen maksimum çentik boyu değeri 4 mm dir.

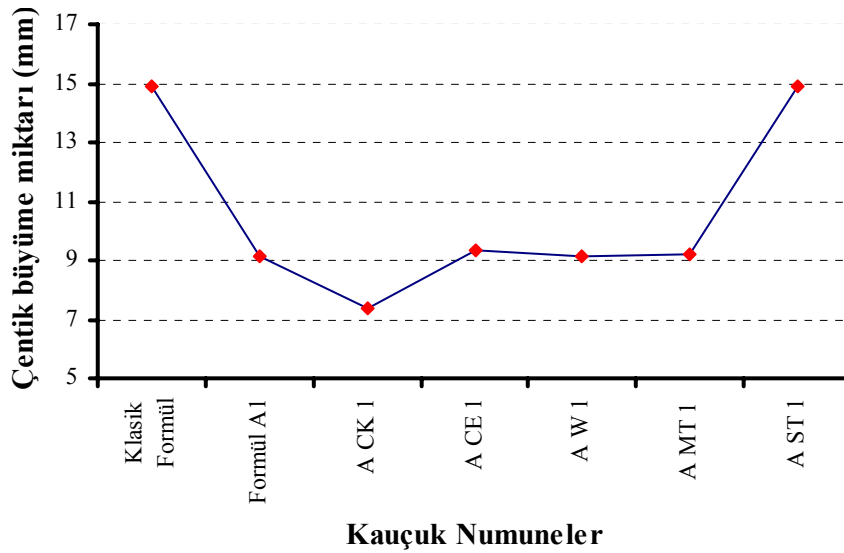
Standartlara uygun olarak hazırlanan ve Bennewart esnetme cihazı ile test edilen bütün numuneler istenilen 30 000 adım değerine kadar test edilmiştir. Yapılan inceleme sonucu açılan çentiklerde hiçbir çatlama ya da büyüme benzeri deformasyona rastlanmamıştır. Malzemelere açılan çentiklerdeki büyüme belli periyotlarla ölçüm büyüteci ile gözlenmiştir. 50 000 adıma kadar hiç bir numunede gözle görülür bir deformasyonun gözlenmemiştir. Deney parçaları aynı proses şartlarında 100 000 adım bükmeden sonra çentik deformasyonu tekrar ölçülerek ortalamaları tablo haline getirilmiştir. Tablo 4.1 ve Şekil 4.7'de bükme deneyi sonucu 100 000 adım sonunda ölçüm büyüteci ile ölçülen çentik boyu deformasyon miktarı ortalamaları görülmektedir.

Tablo 4.1 Esnetme (bükme deneyi) için çentik boyu büyüme değerleri ortalamaları

Numune Malzeme	Bükme deneyi sonrası çentik boyu (mm)
	(100 000 Adım)*
Klasik Formül	14,89
Formül A1	9,12
A CK 1	7,38
A CE 1	9,32
A W 1	9,12
A MT 1	9,23
A ST 1	15,25

* 100 000 bükme sonunda makine durdurulmuştur.

100 000 adımda çentik boyunun en az değiştiği elastomer malzeme 7,38 mm ile cam küre dolgulu numunede çıkarken en büyük değer 15,25 mm ile salpa tozu dolgulu ve 14,89 ile klasik formüllü numunelerde çıkmıştır.



Şekil 4.7 Esnetme deneyinde 100 000 adım sonrası çentik boyu deformasyonu.

4. 1. 8. Birinci aşama malzeme grubu fiyatları

Elastomerlerin mekaniksel özelliklerine yaptığı olumlu etki yönünden aktif siyah dolgu malzemesi olarak karbon siyahlar kullanılmıştır. Karbon siyahı dışında kaolin, kalsiyum karbonat ve silika türleri en çok kullanılan dolgu maddeleridir. Tüm karışımlarda dolgu maddeleri (CK, CE, W, ST, MT) karbon siyahları ile birlikte kullanılmıştır. Birim maliyet yönünden en ucuz cam küre ve salpa dolgulu numunelerin olduğu belirlenmiştir.

Elastomer teknolojisinde kullanılan kauçuk, dolgu ve katkı maddelerinin tamamına yakını döviz cinsinden satılmakta olup deneylerde kullanılan kauçuk ve dolgu malzemelerinin ton fiyatları Tablo 4.2’de görülmektedir. Kuşkusuz üretilen tabanlı malzeme fiyatı, karışımda yer alan malzemelerin fiyatlarıyla doğrudan ilgilidir.

Tablo 4.2. Kullanılan kauçuk ve dolgu maddelerinin birim fiyatı (\$/ton) [76]

Kullanılan Malzeme	Fiyatı (\$/ton)
SBR 1502	2150
NR RSS 3	2400
HAF N 330	1275
FEF N 550	1225
Mika Tozu (MT)	500
Wollastonit (W)	515
Cam Küre (CK)	130
Cam Elyaf (CE)	950
Salpa Tozu (ST)	90
Kaolen	250

Birinci aşama malzeme grubu fiyatları Tablo 4.3’de verilmiştir. Anılan değerlerin incelenmesinden en düşük maliyetin cam küre ve salpa tozu dolgu maddeleriyle elde edildiği, en yüksek maliyetin ise klasik formül ve Formül A’da olduğu görülmektedir.

Klasik formülde doğal kauçuk (NR), Formül A de ise stiren butadien kauçuk (SBR) oranının yüksek olması fiyatı arttırıcı etki yapmaktadır.

Deneylerde kullanılan dolgu malzemelerinin kauçuktaki olumlu ve olumsuz etkileri incelendiğinde salpa tozunun kauçukla homojen bir yapı oluşturmadığından dolgu malzemesi olarak bu şartlarda kullanımı uygun olmadığı görülmüştür. Cam elyafının ise fiyatının yüksek olması ve mekaniksel özellikler üzerine etkilerinin diğer dolgu malzemeleri kadar olduğundan ekonomik olmadığı görülmüştür.

4. 1. 9. Birinci aşama (Formül A) sonuçlarının genel değerlendirilmesi

İlk aşama kauçuk karışımlarının test sonuçları toplu olarak Tablo 4.3’de verilmiştir. Genel olarak geliştirilen birinci aşama karışım formülleri, yoğunluk, sertlik, %

uzama miktarı, yırtılma dayanımı, kopma mukavemeti ve fiyat yönünden klasik formüle göre bir miktar daha olumlu sonuçlar vermiştir. Ancak bu karışım formülleri genel olarak aşınma miktarı ve kopma mukavemeti yönünden standartlarda istenilen değerleri sağlayamamıştır.

Yapılan mekanik test sonuçlarına ve mali analize göre kırılmış cam elyaf'a ait mekanik özellikler diğer alternatif dolgu elastomer malzemelerine yakın çıkmıştır. Ancak homojen bir karışım için gerekli küçük boyutlarda cam elyafın tedarik zorluğunun bulunması ve birim fiyatının diğer dolgulara göre daha pahalı olması kullanım için bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Tablo 4.3 İlk hazırlanan klasik formül, Formül A ve diğer malzemelerin mekaniksel ve fiyat yönünden karşılaştırılması

TSE 5499 ve TS EN 344/1 e göre İstenilen Değerler (Tip2)	Klasik Formül	Formül A1	A CK 1	A CE 1	A W 1	A MT 1	A ST 1
Yoğunluk (g/cm ³) Max. 1,5	1,43	1,27	1,26	1,25	1,27	1,27	1,20
Sertlik (Shore A) Min. 55	80	66	68	75	66	71	60
Aşınma Miktarı (mm ³) Max. 250	175	266	309	307	290	330	523
% Uzama Miktarı Min. 200	100	290	250	233	266	266	140
Kopma Muk. (MPa) Min 5,88 MPa	2,94	4,4	4,4	4,6	4,4	4,5	3,4
Yırtılma Dayanımı Min. 6 kg/ mm	6,40	6,70	6,82	6,63	6,86	5,24	5,10
*Bükülebilme(30 000 adım) Çentik boyu	2	2	2	2	2	2	2
Fiyat (\$/kg)	1,92	1,81	1,67	1,74	1,71	1,70	1,67

- 30 000 adımda açılan çentikte hiçbir deformasyon olmadığı görüldüğü için, 100 000 adımdan sonra ölçüm yapılmıştır.

Salpa tozu kullanılan taban malzemelerinde ise; salpa tozunun hamur içerisinde topaklaşması ve homojen bir yapı oluşturmaması sebebi ile pürüzlü bir yüzey oluşturmuştur. Ayrıca mekanik değerleri bir taban malzemesinden beklenen özelliklerin altında çıkmıştır. Salpa tozu dolgulu karışımlarda; aşınma miktarının yüksek değerlerde çıkması, % uzama değerinin, kopma ve yırtılma dayanımının standartların çok altında çıkması ve aynı zamanda homojen bir yapı sağlanmaması

salpa tozunun olumsuz yanları olmuştur. Bu nedenlerle cam elyafı ve salpa tozu dolgu maddesi olarak uygun bulunmamıştır.

Sonuç olarak bir ileri çalışmada formülde iyileştirme yoluna gidilerek ikinci aşama formüllerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. En iyi mekaniksel sonuçları veren ve birim fiyat yönünden de uygun olan alternatif dolgu malzemelerinden wollastonit, mika tozu ve cam küre formül iyileştirmesinde her bir dolgu dört farklı oranda kullanılmıştır.

4. 2. İkinci Aşama Formül Çalışması (Formül B)

Bundan sonraki çalışmada birinci aşama sonuçlarına bağlı olarak formülde bazı iyileştirmeler yapılmış çalışmada dolgu maddesi olarak kullanılan cam küre, wollastonit ve mika tozu farklı oranlarda katılarak değişik hamurlar hazırlanmıştır. Kademeli olarak kauçuktaki dolgu miktarları artırılarak mekanik özellikler ve fiyat üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bu bağlamda üretilen ürün kauçuk işlenirken içine değişik amaçlarla katılan diğer katkıları da içermektedir. Tüm ölçümler sanayi ölçeklerinde yapılan işlemler sonunda elde edilen numunelerden alınmıştır. Koşullu değişken parametre olarak; NR/SBR kauçuk oranları ve dolgu miktarları alınmış ve bunların yoğunluk, sertlik, aşınma direnci, kopma dayanımı, % uzama miktarı, yırtılma dayanımı ve birim maliyet üzerine etkileri incelenmiştir.

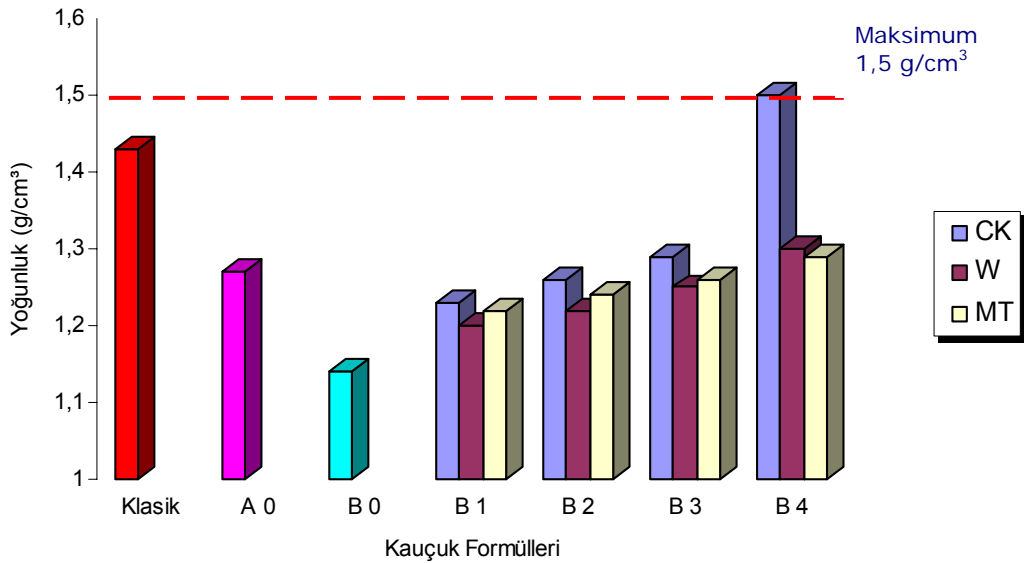
4.2.1. İkinci aşama malzeme grubu yoğunluk değerleri

Ayakkabı tabanlarında yoğunluk göz ardı edilemeyecek bir kavramdır. Yoğunluğun fazla olması ayakkabının ağırlığının artmasına ve dolayısı ile de giyen insanın zamanla rahatsız etmesine ve yorulmasına neden olmaktadır. TS 5499'a göre kauçuk tabanlar için yoğunluğun en fazla $1,5 \text{ g/cm}^3$ olması istenmektedir [82]. Tablo 4.4' ve Şekil 4.8'de ikinci aşama formül grubuna ait farklı dolgu maddelerinin kullanıldığı (cam küre, wollastonit, mika tozu) formüllere ait yoğunluk değerleri ve standart değerlere göre değişimleri verilmiştir.

Tablo 4.4 Standart değerlere göre yoğunluk değişimleri

	Yoğunluk Değeri (Maksimum 1,5 g/mm ³)							
	Klasik (Kaolen)	A 1	B 0 (Kaolen)	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
Yoğunluk Değeri	1,43	1,27	1,14	CK	1,23	1,26	1,29	1,5
% Yoğunluk değişimi	-4,6	-15	-24		-18	-16	-14	0
Yoğunluk Değeri				W	1,20	1,22	1,25	1,3
% Yoğunluk değişimi					-20	-19	-16,6	-13
Yoğunluk Değeri				MT	1,22	1,24	1,26	1,29
% Yoğunluk değişimi					-19	-17	-16	-14

Kauçuklarda kullanılan dolguların (CK, W, MT) yoğunlukları yüksektir. Dolayısı ile kauçuktaki dolgu miktarı arttıkça malzeme yoğunluğu da bir miktar artmaktadır. Bununla birlikte genel olarak incelenen yeni formüllerin tamamında yoğunluk değerleri standart değer ve klasik formül yoğunluğundan daha küçük olmuş ve daha hafif bir taban malzemesi elde edilmiştir. Yoğunluk değerleri dolgu katılarak hazırlanan bütün malzemeler taban kullanımı için uygun değerlerdir.



Şekil 4.8. Dolgu türüne göre kauçuk karışım yoğunluk değerleri.

4.2.2. İkinci aşama malzeme grubu sertlik değerleri

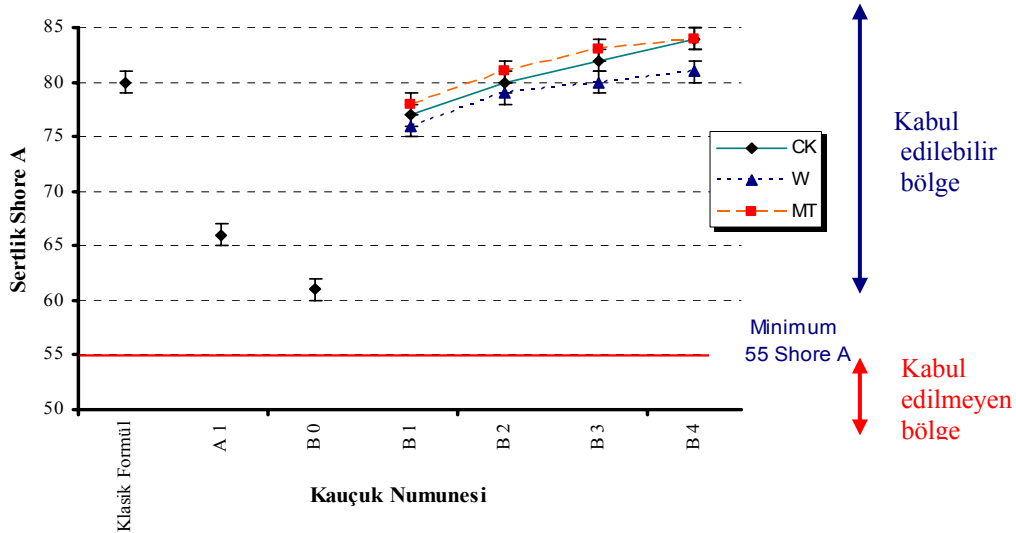
Shore sertlik ölçümü; belli bir formdaki parçanın bir basınç kuvveti altında batmaya karşı gösterdiği direnci ifade etmektedir.

İkinci aşama malzeme grubu ile yapılan sertlik ölçümleri ve kullanılan dolgu miktarına göre değişimi Tablo 4.5 ve Şekil 4.9’da görülmektedir.

Tablo 4.5 Dolgu türü ve miktarına göre numune karışımların sertlik değerleri ve standart sertliğe göre değişim miktarları.

	Sertlik (Minimum 55 Shore A)							
	Klasik	A1	B 0	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
Sertlik (Shore A)	80	66	61	CK	77	80	82	84
% Sertlik değişimi	45,5	20	11		40	45,5	49	52,7
Sertlik (Shore A)				W	76	79	80	81
% Sertlik değişimi					38,2	30	45,5	47,2
Sertlik (Shore A)				MT	78	81	83	84
% Sertlik değişimi					41,8	47,2	51	52,5

Anılan değerlerin incelenmesinden dolgu malzemesi olarak wollastonit kullanılan numune karışımlarının sertlik değişimi cam küre ve mika tozuna göre bir miktar daha düşük olduğu görülmüştür. Kauçuk hamurundaki dolgu miktarı arttıkça malzemenin sertliğinin buna paralel olarak arttığı ve tüm değerlerin standartlarda istenen minimum sertlik değeri olan 55 Shore A’den daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. Dolgu türüne göre kauçuk sertlik değerleri.

Çalışmada elde edilen değerler literatürde [12, 13, 17] verilen değerlerle uygunluk göstermektedir.

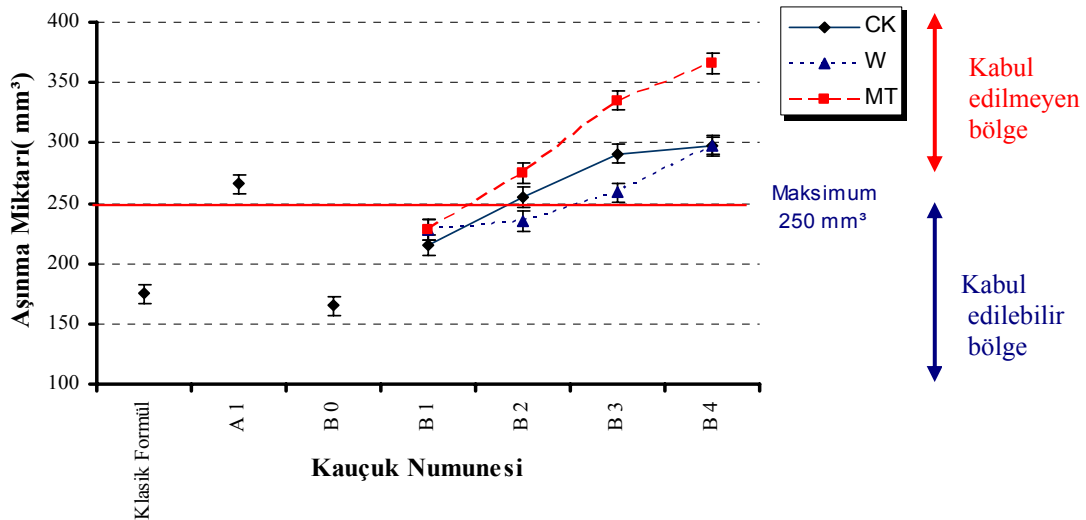
4.2.3. İkinci aşama malzeme grubu dolguların aşınma miktarları

Taban malzemelerinin aşınma miktarı kullanım koşullarına göre değişir. Ayakkabının kullanılacağı ortama göre taban seçimi yapmak gerekir. Havuzlu tip elastomer esaslı ayakkabı tabanları için belirlenmiş standart aşınma miktarı en fazla 250 mm³ dür. Tablo 4.6 ve Şekil 4.10'da kullanılan dolgu miktarlarına göre numunelerdeki aşınma değerleri ve standart değere göre değişim oranları görülmektedir.

Tablo 4.6 Dolgu türü ve miktarına göre numunelerin aşınma miktarı değerleri ve oranları

	Aşınma Miktarı (Maksimum 250 mm ³)							
	Klasik	A1	B 0	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
Aşınma Miktarı	175	266	165	CK	215	255	291	298
% Aşınma miktarı değişimi	-30	6,4	-34		-14	2	16	19
Aşınma Miktarı				W	228	235	259	297
% Aşınma miktarı değişimi					-9	-6	3,6	18
Aşınma Miktarı				MT	228	275	335	366
% Aşınma miktarı değişimi					-9	10	34	46

Anılan değerler incelendiğinde numune karışımlardaki dolgu miktarı artıca aşınma miktarının arttığı ve genel olarak % 9'dan daha fazla dolgu maddeleri kullanıldığından aşınmanın standart değerlerden oldukça fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca mika tozunun aşınmayı diğer dolgu maddelerine göre daha da artırdığı söylenebilir.



Şekil 4.10. Dolgu türüne göre kauçuk aşınma miktarı değerleri.

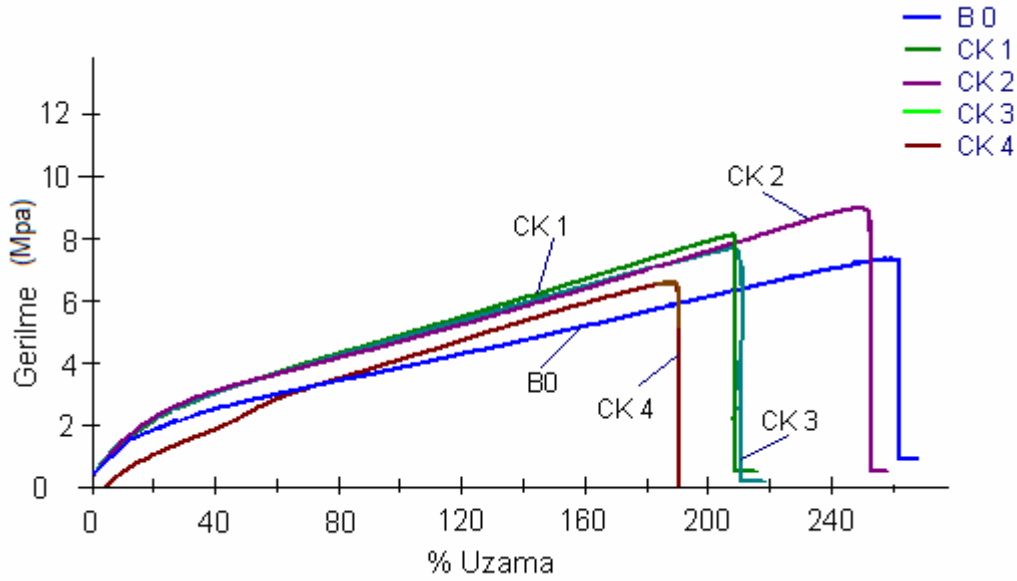
Jolen ve arkadaşları [17], ayakkabı tabanlarında SBS blok kopolimer karışımındaki mineral dolguların reolojik davranışlarını incelemiştir. Çalışmada dolgu malzemesi olarak SBS tip termoplastik elastomerlerde dolgu olarak % 10 kalsiyum karbonat (CaCO_3), cam küre ve mika tozu ayrı ayrı katılarak numuneler hazırlanmıştır. Aşınma değerlerinde en fazla aşınmanın 378 mm^3 ile mika tozu karışımında olduğu, cam küre dolgulu numunelerde ise aşınma miktarının 273 mm^3 olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuçlar [12, 13, 14, 15, 17] literatürlerle de uygunluk göstermektedir. Bektaş [104], karbon siyahlarının sertleştirici ajan olarak kullanıldığını HAF N 330'un yüksek aşınma dayanımı sağladığını belirtmektedir.

4.2.4. İkinci aşama malzeme grubu çekme ve % uzama değerleri

Polimer özellikli malzemelerin en önemli yanı bu maddelerin doğal ürünler yerine kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bu mekanik özellikler plastik (termoplastikler, termosetler), saf kauçuk (elastomerler) ve elyaf (selüloz, polyester, polyamid vb) malzemenin gerilme-% uzama eğrisine bakılarak ortaya çıkarılır (bakınız sayfa 23, Şekil 2.3-b). Bu amaçla bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasında davranışı gözlenir.

Cam küre, wollastonit ve mika tozu kullanılan kauçuk karışımlarından dolgu miktarına göre numuneler alınarak çekme deney çubukları hazırlanmış ve tensometrede sırası ile 10 mm/sn hızla çekilerek her üç malzeme grubu için gerilme - % ama grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerde her dolgu türüne ve oranına göre numuneler farklı bir renkle gösterilmiştir (Şekil 4.11–12–13).

Karışımlarındaki dolgu miktarı arttıkça gerilme değerinde ve % uzamada düşme olduğu gözlemlendi. Şekil 4.11'de cam küre dolgulu malzemeler ile B malzemesinin gerilme değeri ve % uzama grafiği görülmektedir.

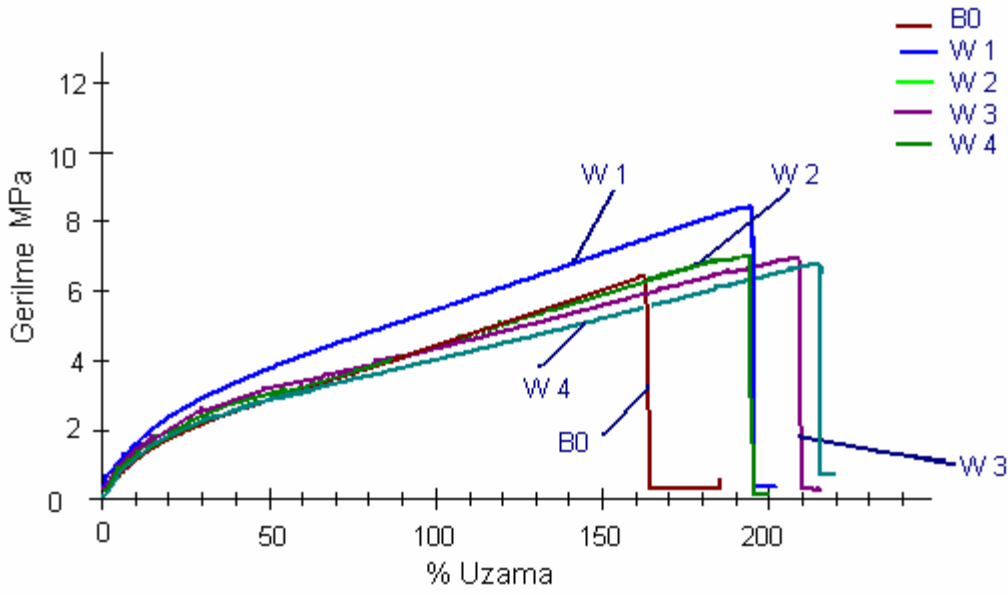


Şekil 4.11. Cam küre dolgulu malzemelerin gerilme, % uzama grafiği.

Anılan şekil incelendiğinde cam küre dolgulu malzeme grubunda B numunesi daha fazla uzama göstermesine rağmen düşük gerilim altında kopmuştur. % 5,15 cam küre dolgulu CK1 numunesi daha düşük uzama göstermesine rağmen daha yüksek gerilme değerinde kopmuştur. % 17,2 dolgulu CK4 numunesi en düşük kopma gerilme ve % uzama değerine sahip malzeme olduğu görülmüştür. Elastomer esaslı taban malzemelerinde gerilme ve % uzama değerlerine göre en iyi sonuçlar % 9,4 cam küre katkısı ile elde edilmiştir.

Dolgu oranlarının artması karışımdaki toplam kauçuk oranının düşürmekte bu durum ise elastikiyeti azaltmakta ve mekanik özellikleri etkilemektedir.

Şekil 4.12'de wollastonit dolgulu malzemeler ile B malzemesinin gerilme-% uzama grafiği görülmektedir.

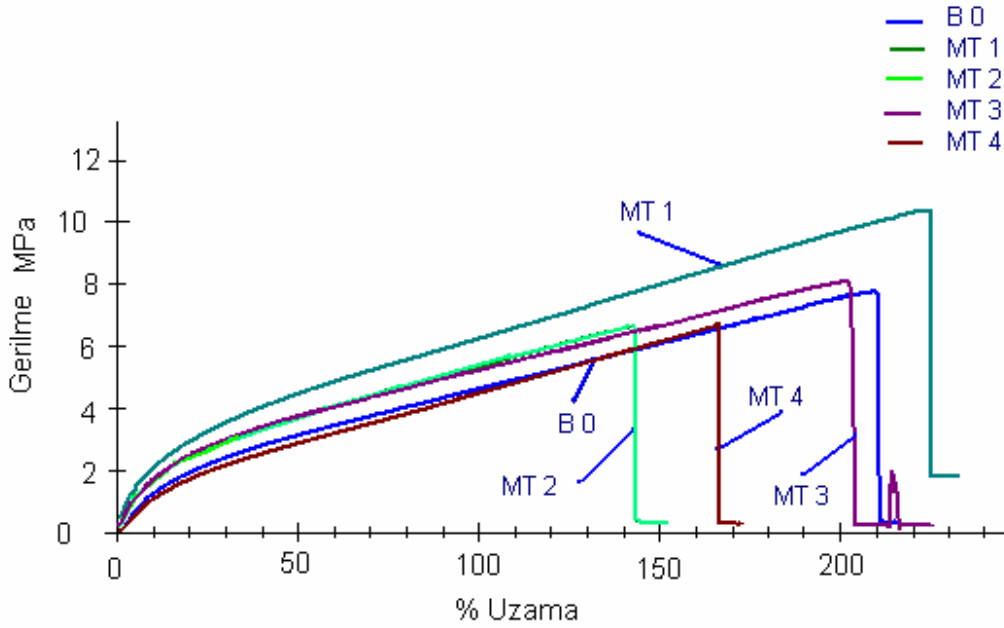


Şekil 4.12. Wollastonit dolgulu malzemelerin gerilme, % uzama grafiği.

Anılan şekil incelendiğinde wollastonit dolgulu malzeme grubunda B numunesi düşük % uzama göstermesine rağmen yaklaşık olarak 5,60 MPa gerilim altında kopmuştur. % 5,15 wollastonit dolgulu W1 numunesi % 190 uzama değeri ve numuneler içinde en yüksek gerilme değerinde (8 MPa) kopmuştur. Grafiğe göre % 17,2 dolgulu W4 numunesi en düşük gerilme değerine sahip malzeme olduğu belirlenmiştir. Wollastonit dolgu oranını artması gerilme değerini düşürürken % uzamayı arttırmıştır.

Elastomer esaslı taban malzemesinde gerilme ve % uzama değerine göre en iyi sonuçlar % 5,15 wollastonit katkısı ile elde edilmiştir.

Şekil 4. 13'de mika tozu dolgulu malzemeler ile B malzemesinin gerilme değeri ve % uzama grafiği görülmektedir.



Şekil 4.13. Mika tozu dolgulu malzemelerin gerilme, % uzama grafiği.

Mika tozu dolgulu malzeme grubunda B numunesi 210 % uzama göstermesine rağmen yaklaşık olarak 7,0 MPa gerilim altında kopmuştur. % 5,15 mika tozu dolgulu MT1 numunesi % 225 uzama değerindedir ve numuneler içinde en yüksek gerilme değerinde kopmuştur. Grafiğe göre % 17,2 dolgulu MT4 numunesi en düşük gerilme değerine sahip malzeme çıkmıştır. % uzama kabiliyetinin en düşük olduğu numuneler MT2 ve MT4 çıkmıştır. Gerilme ve % uzama yönünden en ideal durumlar için % 5,15 mika tozu katkısı ile elde edilmiştir

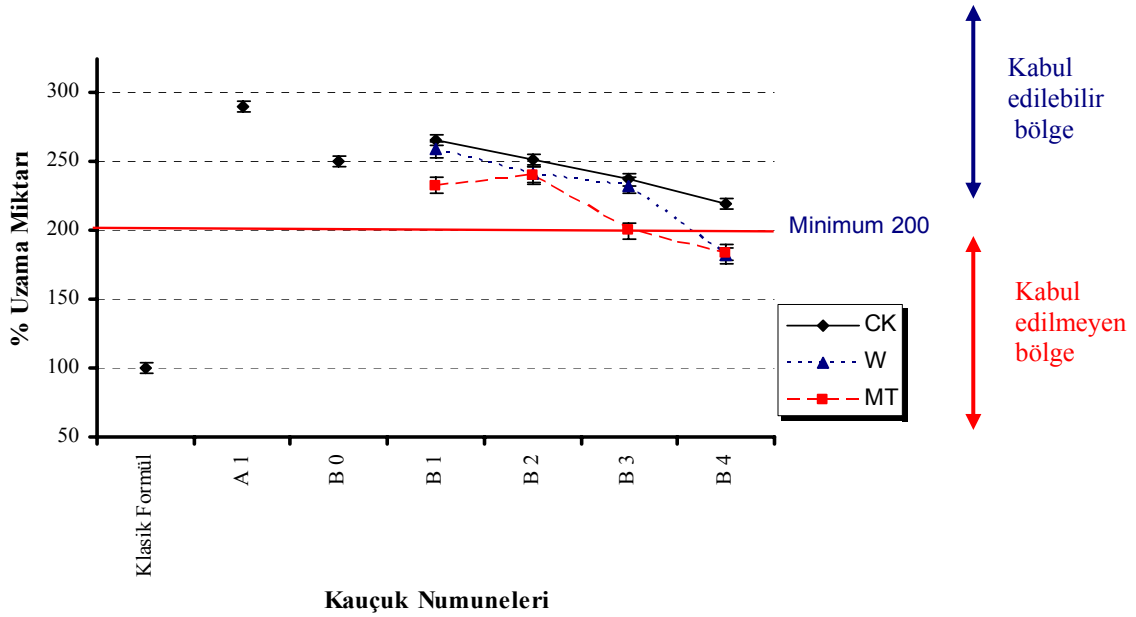
4.2.5. İkinci aşama malzeme grubu % uzama miktarları

Elastomer esaslı numune karışımlar için istenen en düşük uzama miktarı % 200 dir. Tablo 4.7 ve Şekil 4.14'de yapılan deneyler sonucu dolgu miktarına ve çeşidine göre numunelerdeki yüzde uzama miktarları ve standart değere göre değişim oranları görülmektedir.

Tablo 4.7 Dolgu çeşidi ve miktarına göre numune karışımların % uzama değerleri.

	% Uzama (Minimum % 200)							
	Klasik	A 1	B 0	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
% Uzama Miktarı	100	290	250	CK	266	252	237	220
% Uzama değişimi	-50	45	25		33	26	19	10
% Uzama Miktarı				W	259	241	233	182
% Uzama değişimi					30	21	17	-9
% Uzama Miktarı				MT	233	240	200	184
% Uzama değişimi					17	20	0	-8

Genel olarak kullanılan yeni dolgu maddeleri % uzama miktarının standart değer üzerinde olmasını sağlamıştır. Bununla birlikte kauçuk içerisindeki dolgu miktarı arttıkça malzeme uzamasında belli bir düşme görülmektedir. En düşük % uzama miktarı klasik formülde belirlenmiştir. % uzama değerleri cam küreli malzemede daha büyük, mika tozlu malzemede en az olmuştur.



Şekil 4.14. Dolgu çeşidine göre kauçuk % uzama değerleri.

Jolene ve arkadaşlarının [17] yaptığı çalışmada mika tozu dolgulu malzemenin % uzama değerinde cam küre dolgulu malzemeye göre % 3,1'lik bir iyileşme tespit edilmiştir.

4.2.6. İkinci aşama malzeme grubu kopma dayanımı değerleri

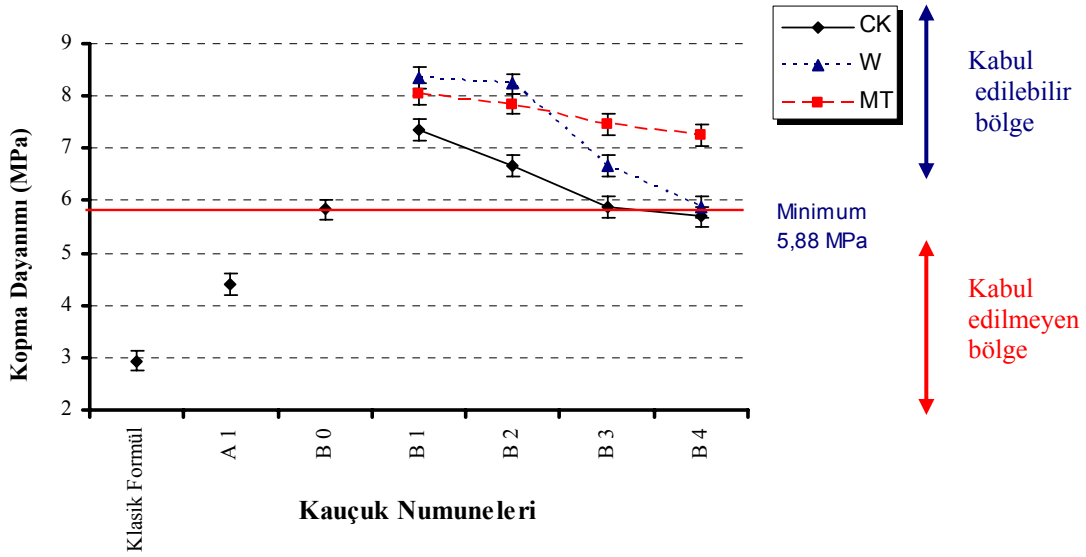
Ayakkabı tabanı olarak kullanılan elastomer esaslı karışımlarda istenilen kopma dayanımı değeri en az 5,88 MPa dır. Bazı özel şartlar için üretilen ayakkabılarda bu değer değişiklik gösterebilir.

Tablo 4.8 ve Şekil 4.15’da kullanılan dolgu çeşidi ve miktarlarına göre elastomer esaslı kauçuk tabanların kopma dayanımları ve standart değere göre kopma dayanımındaki değişim oranları verilmiştir.

Tablo 4.8 Dolgu çeşidi ve miktarına göre numune karışımların kopma dayanımı değerleri.

	Kopma Dayanımı (Minimum 5,88 MPa)							
	Klasik	A1	B 0	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
Kopma Dayanımı	2,94	4,4	5,83	CK	7,35	6,67	5,88	5,69
Kopma dayanımı değişimi (%)	-50	-15	-1		25	14	0	3
Kopma Dayanımı				W	8,34	8,23	6,67	5,88
Kopma dayanımı değişimi (%)					42	40	13	0
Kopma Dayanımı				MT	8,04	7,85	7,45	7,26
Kopma dayanımı değişimi (%)					37	34	27	24

Genel olarak kullanılan yeni dolgu maddeleri kopma dayanımı standart değerlerin üzerinde olmasını sağlamıştır. Bununla birlikte kopma dayanımları dolgu maddesi oranıyla ters orantılı olarak azalmıştır. Klasik formül ve ikinci aşama formül değerleri ise standart değerlerin önemli düzeyde altına çıkmıştır.



Şekil 4.15. Dolgu çeşidine ve miktarına göre kauçuk kopma dayanımı değerleri.

Aynı oranda kauçuğa katılan cam kürenin malzeme kopma dayanımı üzerinde wollastonit ve mika tozuna göre gözle görülür bir düşmeye sebep olduğu gözlenmiştir.

Jolene ve arkadaşlarının [17], yaptığı çalışmaya göre karışımda dolgu maddeleri kullanımı kopma dayanımını düşürmüştür. Yaptığımız çalışmalarda A grubu formüllerde NR/SBR malzemede katılan dolgu malzemelerinin kopma dayanımını düşürmediği, salpa tozu hariç küçük miktarda (0,1–0,2 MPa) artırdığı belirlenmiştir. B grubu formüllerde ise standart değerlerin üzerinde değerler elde edilmiştir. Karışımdaki dolgu miktarı arttıkça da kopma dayanımı değerlerinde azalma görülmektedir. Aynı çalışmada 6,05 MPa ile en iyi kopma dayanımını dolgusuz SBS blok kopolimerinin verdiği tespit etmişlerdir. %10 dolgulu malzemelerde ise en iyi sonucu 5,8 MPa ile cam küre dolgulu karışım ve en düşük değeri ise 5,41 MPa değeri ile mika tozu dolgulu karışımın verdiği belirtmişlerdir.

4.2.7. İkinci aşama malzeme grubu yırtılma dayanımı

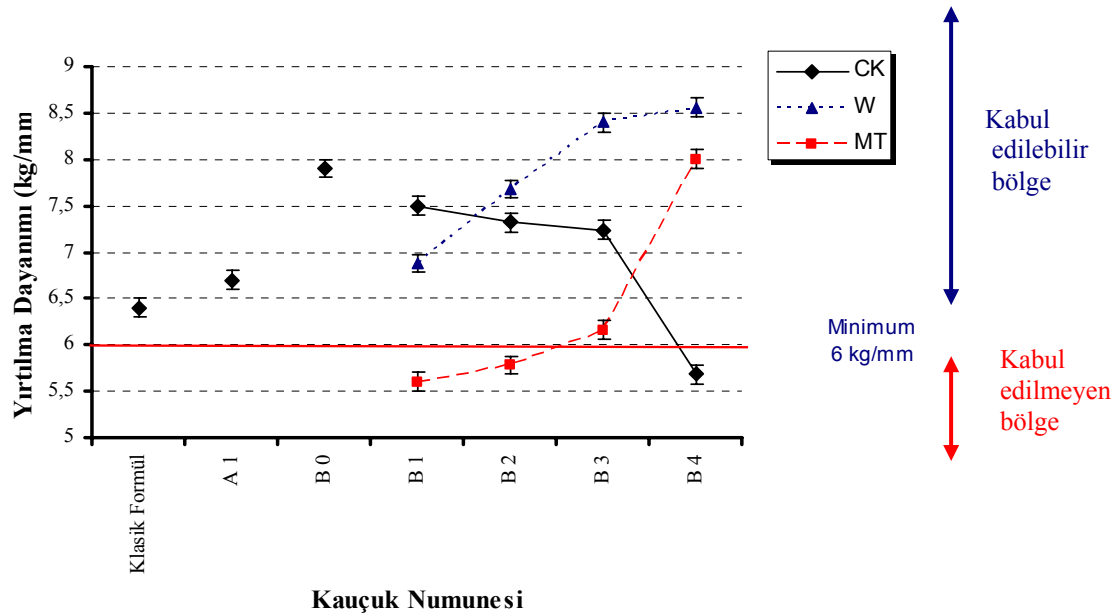
İkinci aşama malzeme grubu yırtılma dayanımları Tablo 4.9 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Genel olarak cam küre ve wollastonit yırtılma dayanımını artırmıştır. Wollastonit oranı arttıkça yırtılma dayanımı artmaktadır. Buna karşın cam küre

yırtılma dayanımını arttırırken yüksek oranlarda kullanılması dayanımı düşürmektedir. Bununla birlikte bulunan yırtılma değerleri klasik formülasyon değerinin üzerinde çıkmıştır. Ancak mika tozu küçük oranlarda yırtılma dayanımını azaltmıştır.

Tablo 4.9 Dolgu çeşidi ve miktarına göre numune karışımların yırtılma dayanımı değerleri.

	Yırtılma Dayanımı (Minimum 6 kg/mm)							
	Klasik	A1	B 0	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
Yırtılma Dayanımı	6,4	6,7	7,9	CK	7,5	7,32	7,24	5,68
Yırtılma dayanımı değişimi (%)	7	12	72		25	22	21	-5
Yırtılma Dayanımı				W	6,88	7,68	8,4	8,56
Yırtılma dayanımı değişimi (%)					15	28	40	43
Yırtılma Dayanımı				MT	5,6	5,78	6,16	8,00
Yırtılma dayanımı değişimi (%)					-7	-4	3	33

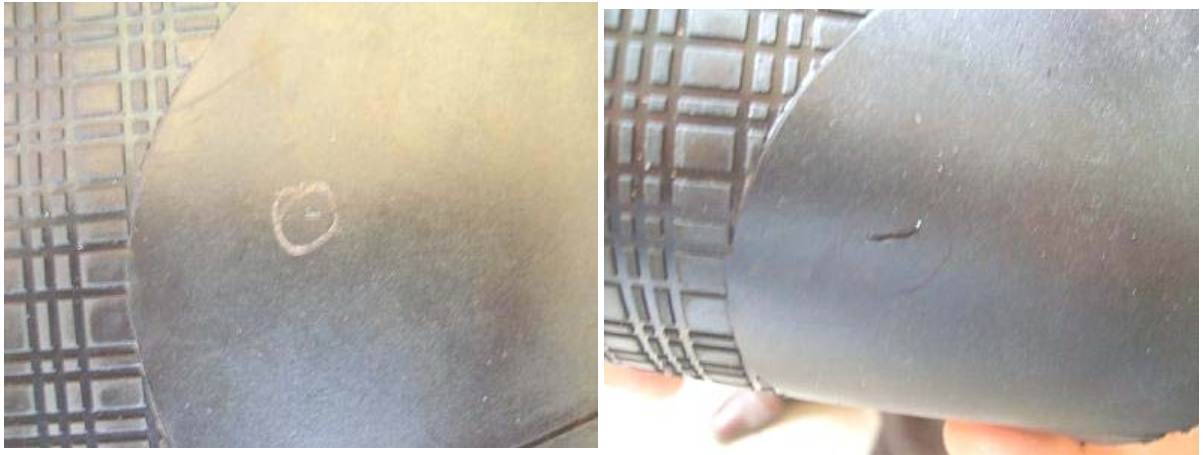
Jolene ve arkadaşlarının [17] yaptığı çalışmada dolgusuz formül ile cam küre dolgulu karışımın yırtılma dayanımında aynı bulunmuştur. Mika tozu dolgulu karışımın yırtılma dayanımı ise % 4,2 lik bir azalma tespit etmişlerdir. Bulunan sonuçlar [12, 13,14,15,17] literatürlerle de uygunluk göstermektedir. Bektaş [104], karbon siyahlarının sertleştirici ajan olarak kullanıldığını HAF N 330'un yırtılma dayanımı arttırdığını belirtmektedir.



Şekil 4.16. Dolgu çeşidine ve miktarına göre kauçuk yırtılma dayanımı değerleri.

4.2.8. İkinci aşama malzeme grubu bükülebilme kabiliyeti

Taban malzemelerinin bükülebilme kabiliyetleri TS-EN-ISO 20344'e göre en az 30 000 adım olmalıdır [94]. Hazırlanan taban malzemeleri Bennewart bükme cihazında önce 30 000 adım bükmeye (esnetmeye) tabi tutulmuştur. Yapılan çentik çatlak boyu ölçümlerinde hiçbir deformasyon ve büyümenin olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple tüm numuneler aynı şartlarda 100 000 adım bükme testine tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.17'de özel delici aletler çentik açılan taban malzemesinin 100 000 bükme deneyi sonrası çentikte oluşan büyüme görülmektedir. Malzemelerde çatlak oluşumu kolay kolay oluşmadığı ancak çatlak oluşumundan sonra büyümenin daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Standartta 30.000 bükme sonrası müsaade edilen çentik boyu en fazla 4 mm dir.



a) Bükme deneyi öncesi açılan çentik

b) 100 000 bükme sonrası oluşan çentik büyümesi

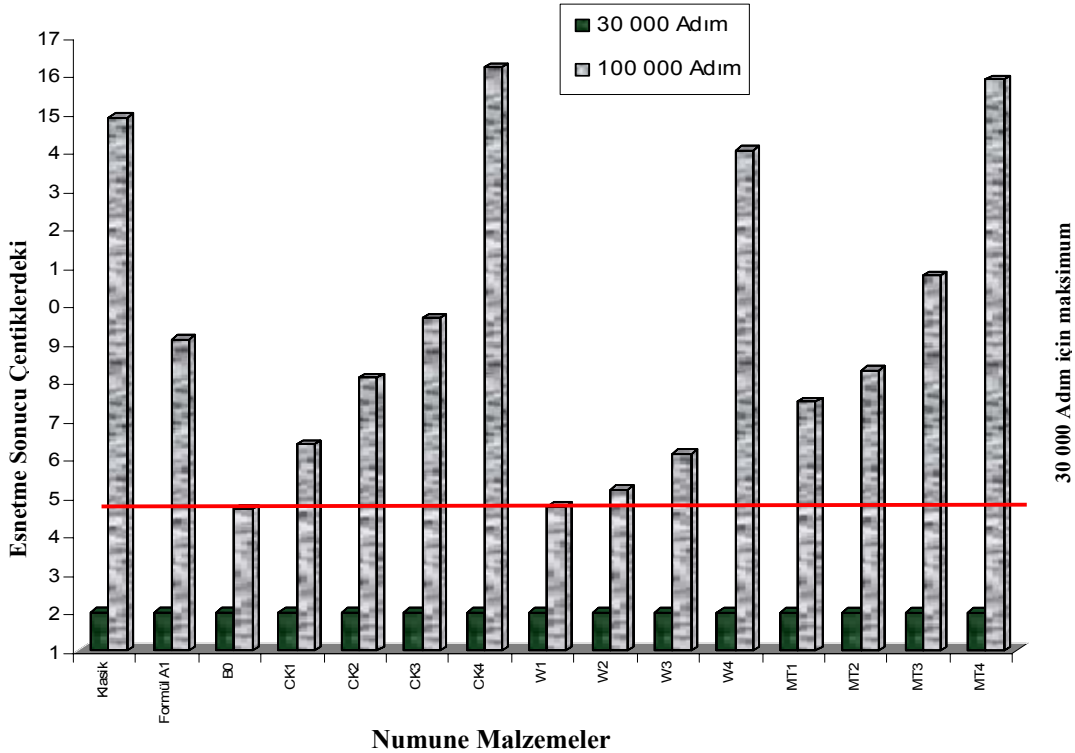
Şekil 4.17. Bennewart bükme deneyi öncesi ve sonrası açılan çentik deformasyonu

Deneyle sonunda önceden 2 mm boyunda delinen numuneler ölçüm büyüteci ile yapılan ölçüm sonuçları Tablo 4.10 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Baştan dikdörtgen görünümünde olan çentik kenarlarında kılcal çatlakların oluştuğu gözlenmiştir. Ölçümler çatlak başlangıç ve bitimi arasında yapılmıştır.

Tablo 4.10 Esnetme (bükme deneyi) için çentik boyu büyüme değerleri ortalamaları

Numune Malzeme	Bükme deneyi sonrası çentik boyu	
	mm/30.000 adım	mm/100.000 adım
Klasik	2	14,89
Formül A1	2	9,12
B	2	4,70
CK 1	2	6,38
CK 2	2	8,12
CK 3	2	9,66
CK 4	2	16,2
W 1	2	4,76
W 2	2	5,2
W 3	2	6,13
W 4	2	14,04
MT 1	2	7,49
MT 2	2	8,32
MT 3	2	10,78
MT 4	2	15,89

Anılan tablo ve şeklin incelenmesi sonucu genel olarak tüm malzemelerde dolgu maddesi oranı artışına bağlı olarak çentik boyları 100.000 bükme sonucunda artmıştır. Numunelerin çentik boyu ortalamaları 4,7 mm ile 16,2 mm arasında çıkmıştır. En düşük çentik boyu değişimleri 4,7 mm ile B ve 4,76 mm ile W1(250 gr Wollostanit) malzemesinde görülmüştür.



Şekil 4.18. Bükme deneyi sonucu çentik boyu değişimleri

Genel olarak wollostanit dolgu maddeli malzemede çentik boyu değişimi sırasıyla cam küre dolgu maddeli malzemeden ve mika tozu dolgu maddeli malzemeden daha az olmuştur. Dolayısıyla wollostanit dolgulu taban malzemesinin diğer malzemelere göre bükülme yönünden daha dirençli olduğu söylenebilir.

4.2.9. İkinci aşama malzeme grubu fiyat karşılaştırması

Gerek üretici ve gerekse tüketici açısından her malzeme için fiyat önemli bir unsurdur. Ayakkabıda taban maliyeti artıracığı ve rekabet gücünü olumsuz yönden etkileyeceğinden fiyat taban seçiminde önemli bir etkidir. Taban maliyeti, ayakkabı maliyetini % 30–40 oranında etkilemektedir. [63].

Ayakkabı tabanı imalatında dolgu maddelerinin kauçuğa katılmasındaki en önemli nedenlerden biri taban maliyetini düşürmektir.

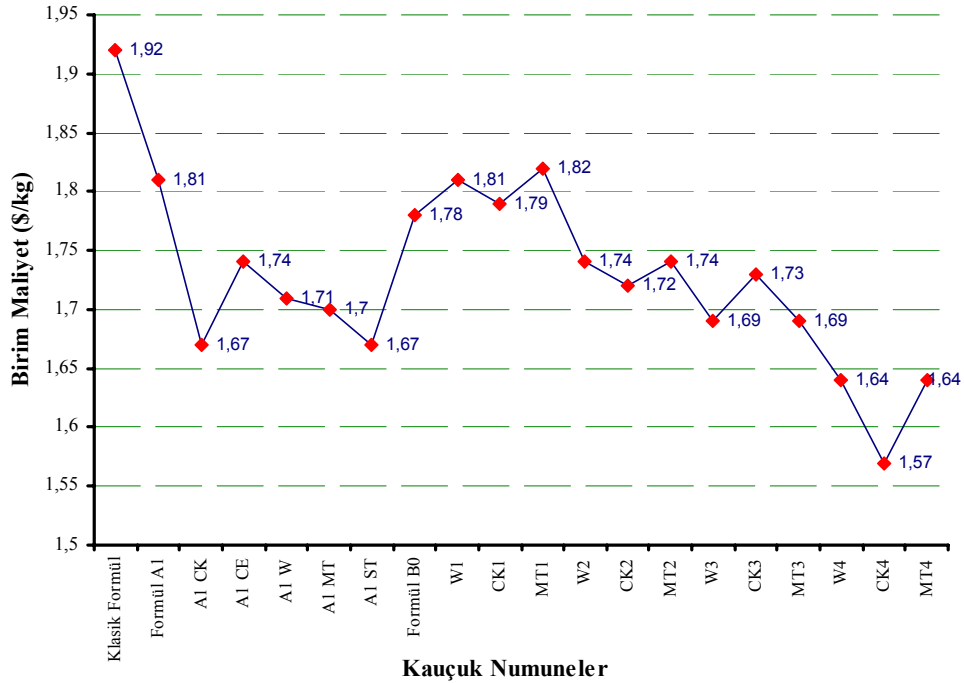
Tablo 4.11 ve Şekil 4.19’da dolgu çeşidinin ve miktarının birim fiyat üzerindeki etkileri görülmektedir. Her tabandan yılda tonlarca kauçuk işleyen bir işletme düşünüldüğünde aradaki fiyat farkları azımsanmayacak değerlerdedir. Karışımlardaki dolgu miktarı artıkça buna paralel olarak birim fiyatlarda belli bir düşüş gözlenmektedir. Genel olarak önerilen yeni malzemelerin tamamında klasik formüle göre maliyetlerde bir düşüş sağlanmaktadır. Kuşkusuz bu durum dolgu maddesinin birim fiyatı ile ilgilidir.

Tablo 4.11 Elde edilen karışım formüllerinin birim fiyat değerleri ve klasik formüle kıyasla kazanç değişimi.

	Birim Fiyat (\$/kg)							
	Klasik	A1	B 0	Dolgu	B 1	B 2	B 3	B 4
Birim Fiyat	1,92	1,81	1,78	CK	1,79	1,72	1,73	1,57
Kazanç değişimi (%)	0	- 5,7	- 7,3		-6,8	-10,4	-9,9	-18,2
Birim Fiyat				W	1,81	1,74	1,69	1,64
Kazanç değişimi (%)					-5,7	-9,4	-11,9	-14,6
Birim Fiyat				MT	1,82	1,74	1,69	1,64
Kazanç değişimi (%)					-5,2	-9,3	-11,1	-14,5

Klasik formül olarak adlandırılan karbon siyahı ve kaolen dolgulu karışımın birim maliyeti 1,92 \$/kg ile en pahalı, % 17,2 cam küre dolgulu B4 grubundan (CK4) 1,57

\$/kg ise en ekonomik karışım olarak görülmektedir. Aradaki fiyat farkı % 18,2 dir. Bununla birlikte kullanılabilir dolgu oranları düşünüldüğünde mekanik özelliklerdeki iyileşmelerin yanı sıra maliyetinde % 5-10 olacağı söylenebilir.



Şekil 4.19. Dolgu çeşidine göre kauçuk birim fiyat değerleri.

Ayrıca hazırlanan hamurlar birim maliyet yönünden incelendiğinde karışımdaki kauçuk oranı arttıkça birim fiyatı artmaktadır.

Hazırlanan elastomer formüller istenilen mekaniksel özellikleri karşılayacak özellikte ise oluşturulan ekonomik malzemeler rekabet gücü açısından tercih edilebilecektir.

4.2.10. İkinci aşama (Formül B) sonuçlarının genel değerlendirilmesi

Tablo 4.12’de Klasik formül, Birinci aşama ve İkinci aşama malzeme karışımlarının mekaniksel test sonuçları ve birim malzeme maliyet karşılaştırmaları toplu olarak görülmektedir.

Elastomer formülünü oluşturan katkı ve dolgu maddelerinin yoğunluğu elde edilen numunelerin yoğunluğunu direkt etkilemektedir. Çalışmada kullanılan mineral özellikli beyaz dolguların yoğunlukları birbirine yakındır (Tablo 2.3).

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bütün malzeme numunelerinde yoğunluk değerlerinin elastomer esaslı bir ayakkabı tabanından istenen hafiflik kriterini karşıladığı görülmüştür (Tablo 4.12). Karışıma katılan dolgu maddelerinin yoğunlukları kauçuğun yoğunluğundan yüksek olması nedeniyle karışımdaki dolgu miktarı artıkça yoğunlukta artmıştır. Yoğunluk değerlerinin yüksek olduğu karışımlar; 1000 g dolgu katılan karışımlardır. Yoğunluğun en düşük olduğu karışımlar ise B 1,13 g/cm³, W1 1,20 g/cm³ dir. Bu sonuç malzemelerin kullanım rahatlığı açısından uygun değerler olarak düşünülmektedir.

İkinci aşama sertlik değerleri incelendiğinde kullanılan dolgu malzemelerinin bütün numunelerde sertlik değerlerini artırdığı belirlenmiştir. Malzeme numunelerinde en yüksek sertlik sırasıyla MT, CK ve W'te olduğu görülmektedir. Dolgu oranı artıkça bütün karışım formüllerinde sertlikte artış gözlenmektedir. İkinci aşama formüllerindeki aynı oranlı dolgulardaki sertlik farkı ise dolgu malzemelerinin sertliğinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen sertlik değerlerinin istenen 55 Shore A değerinden % 11 ile 52,7 oranında fazla olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan testler sonucu dolgu oranı artıkça bütün numunelerde aşınmanın arttığı belirlenmiştir. Malzeme numunelerinde en fazla aşınma sırasıyla MT, W ve CK olduğu görülmektedir. Formül B'da aşınma miktarlarında % 34, cam küre dolgulu (CK1 % 5,15) malzemede % 14 ve wollastonit ve mika tozu dolgulu (W1, MT1) malzemede ise % 8,8 oranında maksimum aşınma değerine göre bir iyileşme tespit edilmiştir.

Kopma dayanımı değerlerinde CK4 malzeme numunesi hariç, diğer tüm ikinci aşama formül ve dolgulu malzemelerde standart değerlerin üzerinde bir iyileşme olduğu belirlenmiştir. Malzeme kopma değerleri ikinci aşama formül'de % 45, cam küre dolgulu (CK1) de % 25, wollastonit dolgulu (W1) malzemede % 42 ve mika tozu dolgulu (MT1) malzemede ise % 37 oranında kopma dayanımı değerlerinde artış tespit edilmiştir (Tablo 4.12). Karışımdaki dolgu miktarı artıkça da kopma dayanımı değerlerinde azalma görülmektedir.

Dolgu miktarının en yüksek olduğu ikinci aşama formülü MT4 ve W4 de % 8 ile 9 düşük olduğu görülmüştür. Fakat mekanik değerlerin genelde iyi sonuç verdiği % 5,15 dolgulu malzemelerde (CK1, W1, MT1) standart değerlere göre sırasıyla % 33- % 29,5- % 16,5 oranında uzama miktarının yüksek olduğu görülmüştür. İkinci aşama (B) formülde ise uzama yüzdesinin standarttan % 25 daha yüksek olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak ikinci aşama formül formüllerinde dolgu oranı arttıkça % uzaman miktarının düştüğü tespit edilmiştir.

Yırtılma deneyi sonucunda MT ve W ilave dolgu malzemesi katılması numunelerde yırtılma dayanımını arttırmıştır. CK dolgulu numunelerde ise dolgu miktarı arttıkça yırtılma dayanımının düştüğü görülmektedir. CK'de dolgu oranının yaklaşık % 13'ünün üzerine çıkmaması MT kullanımında ise bu oranın (% 13) üzerine çıkması yırtılma dayanımı açısından tavsiye edilmektedir.

Bükme deneyinde 30 000 adım için müsaade edilen maksimum çatlak boyu 4 mm dir. Taban numunelerin Bennewart bükme (esnetme) deneyi sonucu istenen 30 000 adımda ölçümler yapılarak çentiklerde hiçbir çatlama olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar standart dışı kabul edilen çapın altında çıkmış olup sonuçların tümü kabul edilen sınırların içerisinde. Aynı şartlar altında tüm numuneler 100 000 adıma kadar test edilerek çatlak boyları incelenmiştir (Tablo 4.10).

Klasik formüle kıyasla yapılan maliyet analizi sonucu ikinci aşama formül ve dolgulu tüm malzemeler için % 5,2 ile % 18,2 arasında birim maliyette kazanç sağlandığı tespit edilmiştir. Bu kazanç formüllerdeki dolgu malzemelerinin birim fiyatlarından ve dolgu oranındaki artıştan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.12 İlk hazırlanan Klasik formül, Formül A ve ikinci aşama formüllerinin (Formül B) mekaniksel özellikleri ile fiyat yönünden karşılaştırmaları

TSE 5499, 4698 ve TS EN ISO 20344'e göre İstenilen Değerler	İkinci Aşama Formülleri (B Grubu)														
	Klasik Formül	A 1	B 0	CK 1	CK 2	CK 3	CK 4	W 1	W 2	W 3	W 4	MT 1	MT 2	MT 3	MT 4
Yoğunluk (g/cm³) Maksimum. 1,5 g/cm³	1,43	1,27	1,14	1,23	1,26	1,29	1,5	1,2	1,22	1,25	1,3	1,22	1,24	1,26	1,29
Sertlik (Shore A) Minimum. 55 Shore A	80	66	61	77	80	82	84	76	79	80	81	78	81	83	84
Aşınma Miktarı (mm³) Maksimum. 250 mm³	175	266	165	215	255	291	298	228	235	259	297	228	275	335	366
% Uzama Miktarı Minimum 200	100	290	250	266	252	237	220	259	241	233	182	233	240	200	184
Kopma Dayanımı (MPa) Minimum 5,88 MPa	2,94	4,4	8,53	7,35	6,67	5,88	5,69	8,34	8,23	6,67	5,88	8,04	7,85	7,45	7,26
Yırtılma Dayanımı Minimum 6 kg/ mm	6,4	6,7	7,9	7,5	7,32	7,24	5,68	6,88	7,68	8,4	8,56	5,6	5,78	6,16	8,00
Bükülebilme (Esnetme) * Min. 30 000 adımda (mm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Malzeme Maliyeti (\$/kg)	1,92	1,81	1,78	1,79	1,72	1,73	1,57	1,81	1,74	1,69	1,64	1,82	1,74	1,69	1,64

* Bükülebilme deneyinde 30 000 adımdan sonra cihaz durdurularak gerekli ölçümler yapılmış ve değişim gözlenmemiştir.

Elastomer esaslı taban malzemesi için en uygun mekanik değerler baz alınarak yapılan maliyet analizine göre cam küre dolgulu CK1 ve CK2, wollastonit dolgulu W1 ve W2'nin tercih edilmesi daha uygun olacağı düşünülmektedir. Şayet çok yüksek yırtılma dayanım değerlerinin aranmadığı durumlar içinde mika tozunun da gerek maliyet gerekse diğer mekanik değerlerinin uygun olduğu tespit edilmiştir.

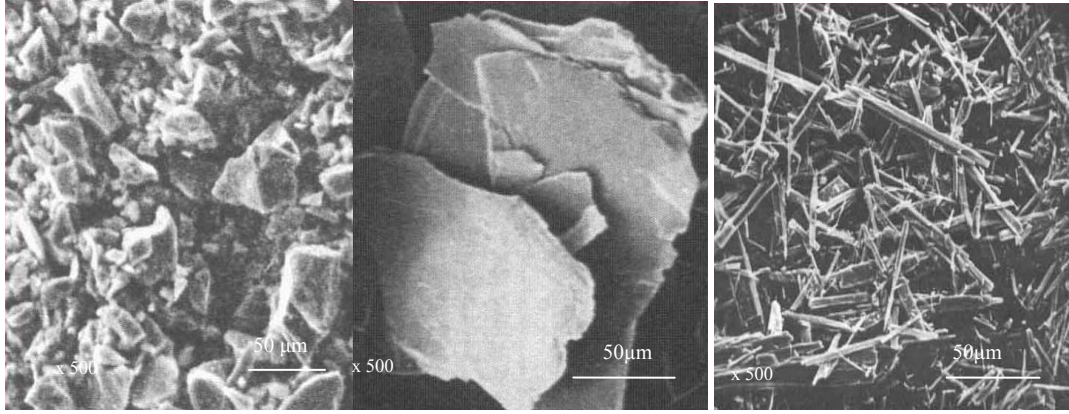
Sonuç olarak ikinci aşama malzeme grubu için elde edilen mekaniksel deney sonuçlarına dayanarak wollastonit, mika tozu ve cam küre NR/SBR kauçuk tip elastomerlerde karbon siyahı ile birlikte yarı aktif dolgu malzemesi olarak kullanılabilir özellikte malzemeler olduğu sonucu çıkarılmıştır.

4.2.11. SEM analiz sonuçları

Aşınma sonrası malzeme yüzeyini ve dolgu malzemesi taneciklerinin kopma biçimini görmek için malzemenin yüzey görüntüleri optik mikroskopta x250, x500 ve x1000 kez büyütülerek belirlenmiştir.

NR/SBR kauçuk esaslı elastomer içerisine dolgu olarak katılan cam küre, mika tozu ve wollastonit partiküllerinin x500 büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.20'de görülmektedir. Şekil 4.20 (a)'da cam küre parçacıklarının SEM görüntülerinde şekilsiz yapıda oldukları görülmektedir. Şekil 4.20 (b)'de mika tozu partiküllerinin SEM'deki yapraksı görüntüsü, Şekil 4.20(c)'de ise wollastonit partiküllerinin SEM'deki iğnemsî yapısı görülmektedir.

Cam küre partiküllerinin ideal küre görünümünde olmadıkları aksine şekilsiz yapıda oldukları boy/en oranı 2 ve büyüklükleri 26–30 µm arasında değiştiği görülmektedir. Wollastonit partiküllerinin asiküler (iğnemsî) şekle sahip olduğu, enlerinin 5–10 µm arasında değişirken boy dağılımlarının ise 70–90 µm arasında değiştiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.20).



a. Cam küre

b. Mika tozu

c. Wollastonit

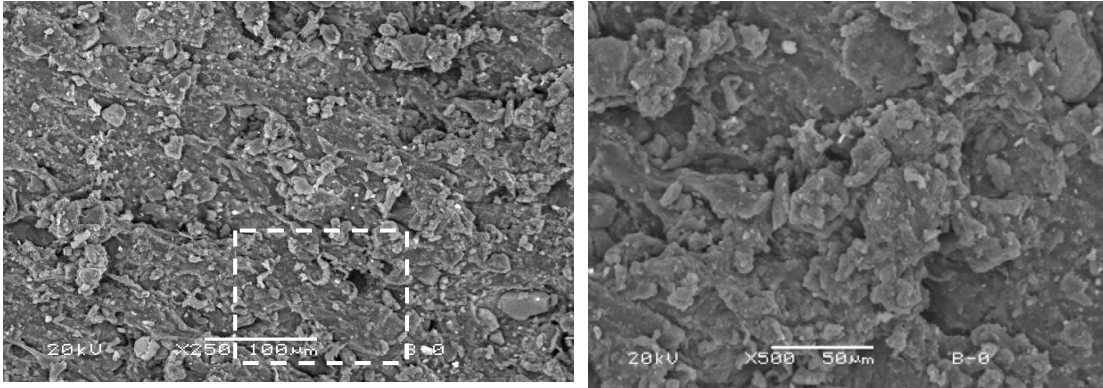
Şekil 4.20. NR/SBR kauçuk içerisine dolgu malzemesi olarak katılan cam küre (a), mika tozu (b) ve wollastonit (c) partiküllerinin SEM görüntüsü.

Diğer katkı maddeleri ile dolgu olarak kullanılan karbon siyahlarının partikül büyüklükleri nanometre mertebesindedir. Dolgu maddelerinin ise partikül boyutları mikron ile ifade edilmektedir.

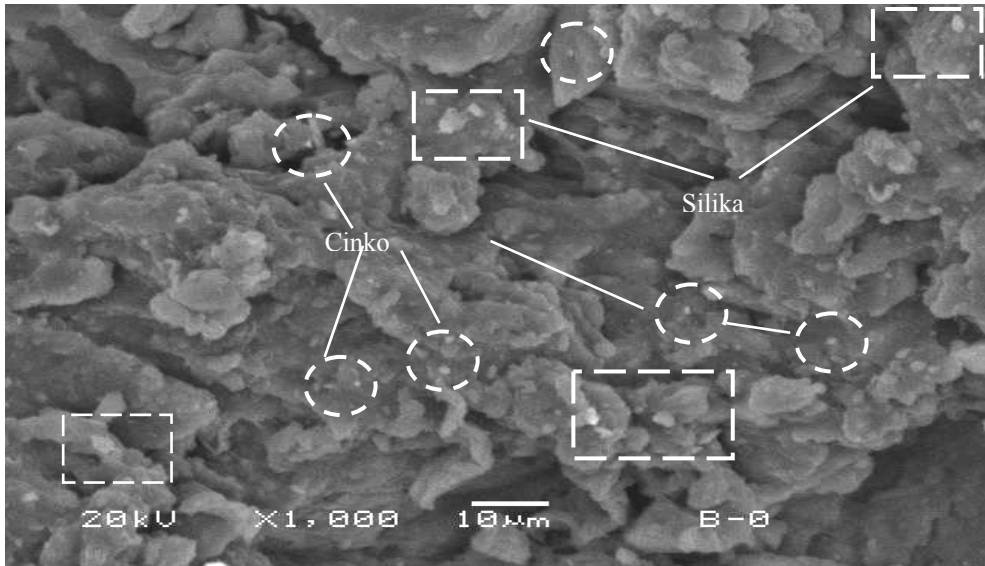
4.2.12. B kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri

NR/SBR elastomer karışımlarında temel formül olarak alınan B formülünde dolgu olarak % 29 HAF N330 (karbon siyahı), % 7,23 oranında kaolen ve % 9,7 silikasil (silika) katılmıştır. Şekil 4.21'de aşındırılmış numunelerin SEM incelemelerinde dolgu malzemelerinin kauçuk içerisindeki dağılımı görülmektedir. Belli noktalarda Oxford Instruments-Inca cihazı ile yapılan EDS (Energy Dispersion Spectrum) Enerji Dağılım Diyagramı analiz sonuçlarına göre Şekil 4.21(c)'de görülen beyaz renkteki küçük taneciklerin çinko ve silika partikülleri olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.21 (a)'da aşındırılmış yüzeydeki zımpara izleri ve yerlerinden kopan dolgu boşlukları bariz olarak görülmektedir. SEM görüntüleri büyüdükçe elastomer malzemedeki iç boşluklar, dolgu malzemesi olarak kullanılan kaolen partikülleri ve tane boyutları ve aşınma sırasında yerinden çıkan dolgu taneciklerinin izleri görülmektedir (Şekil 4.21. b-c).



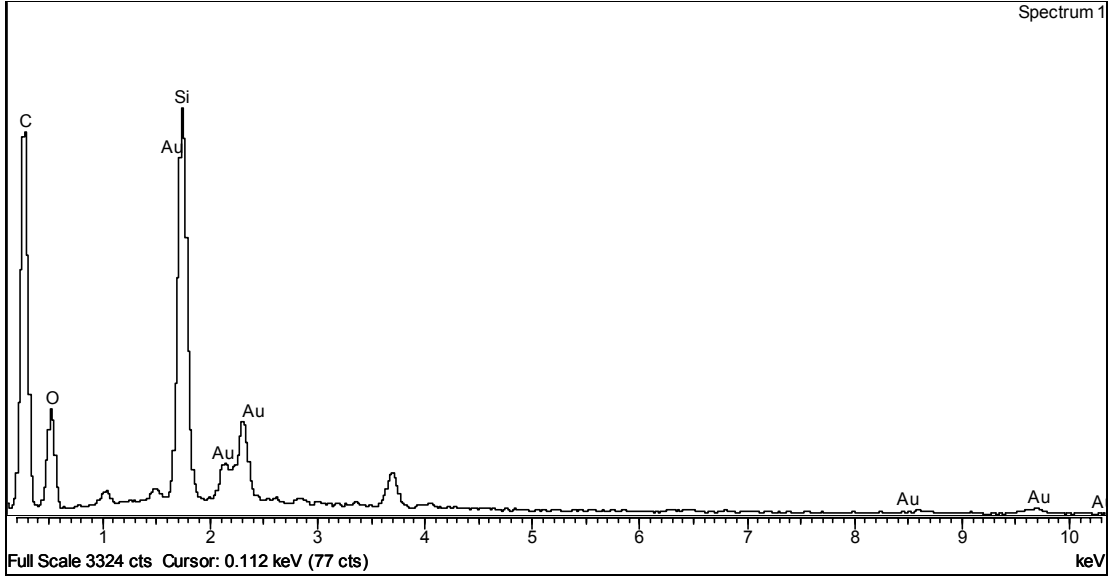
a) B numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü b) B numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) B numunesi yüzeyinin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

Şekil 4.21. B kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.

Malzeme yüzeyinde belli noktalarda Oxford Instruments-Inca cihazı ile yapılan EDS (Energy Dispersion Spectrum) Enerji Dağılım Diyagramı analiz sonuçları incelendiğinde elastomer içindeki parlak beyaz şekilde görülen partiküllerin çinko ve silika olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.22’de B kauçuk numunesinin belli yerinden alınmış EDS dağılım grafiği görülmektedir.



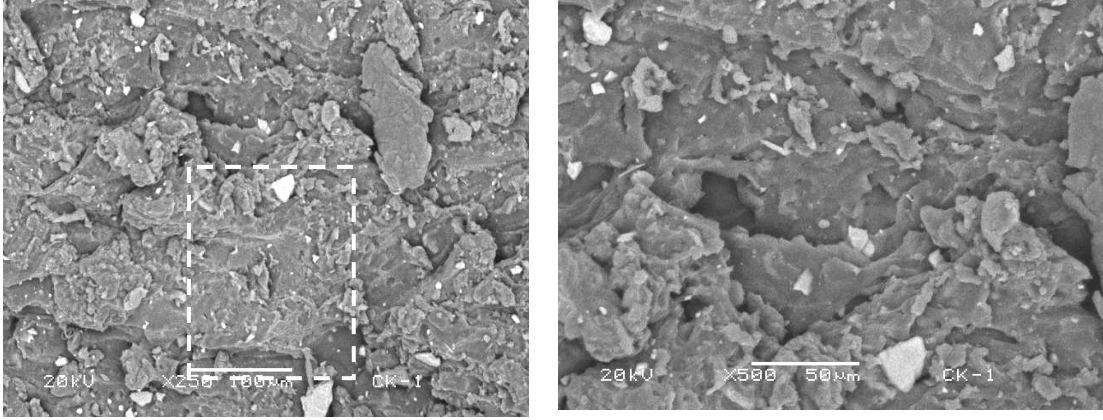
Şekil 4.22. B kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası EDS sonucuna göre silika ile çinko partikülleri grafiği.

4.2.13. Cam küre (CK) kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri

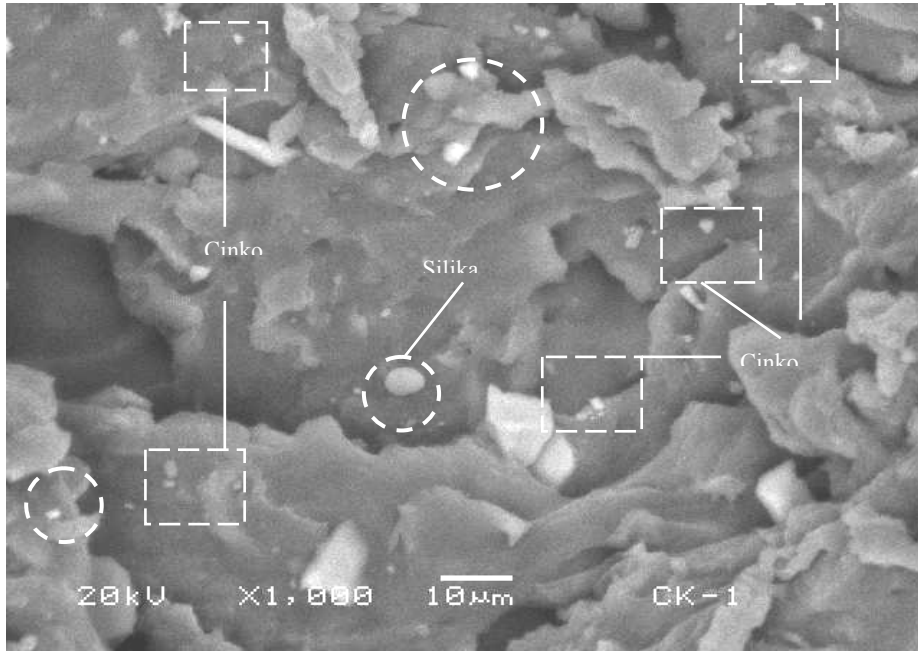
SEM incelemelerinde ilave dolgu olarak % 5,15–9,4–13,4 ve 17,2 oralarında cam küre katılan NR/SBR elastomer malzemelerde dolgu oranına göre karışımdaki partikül sayısı doğal olarak değişmektedir. % 5,15 ve 9,4 cam küre dolgulu numunelerde cam küre partikülleri daha seyrek görünürken, dolgu oranı arttıkça cam partikülleri yoğun bir şekilde görülebilmektedir. (Şekil 4.23–25–26–27). SEM görüntülerinden cam küre partiküllerinin düzensiz boy ve ebatlarda oldukları Şekil 4.20’de görülmektedir.

4.2.13.1. CK1 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri

% 5,15 cam küre dolgulu CK1 numunesinin SEM incelemesinde dolgu oranının düşük olması nedeni ile farklı boyutlarda ve geometrilerde az sayıda cam küre partikülleri görülmektedir (Şekil 4.23).



a) CK1 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü b)CK1 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



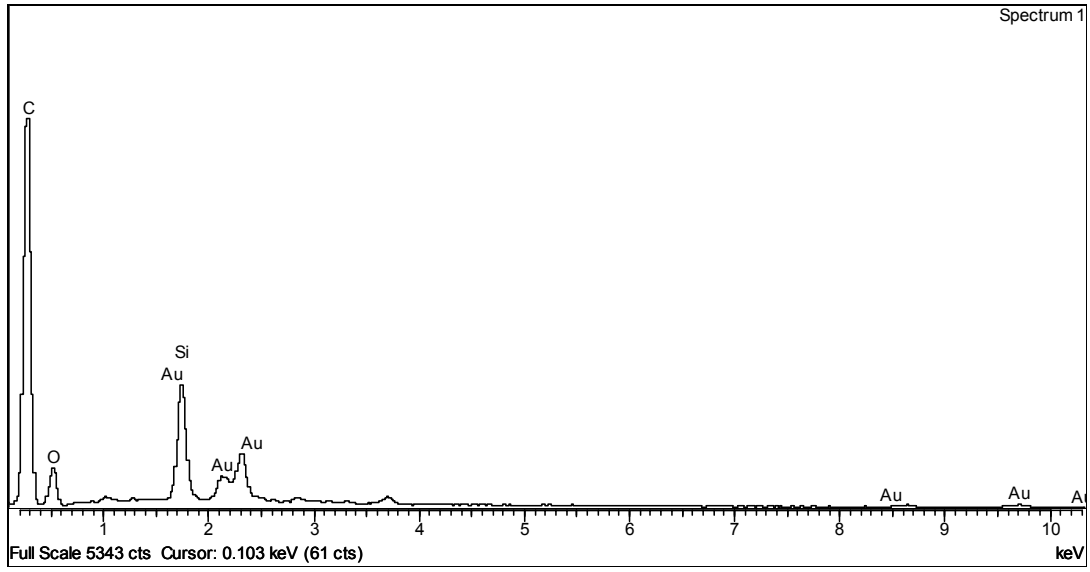
c) CK1 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

Şekil 4.23. CK1 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.

Şekil 4.23 (a)'da aşınma esnasında dolgu taneciklerinin malzemeden kopma izleri ve kauçuk yüzeyinde oluşan malzeme boşlukları görülmektedir. Elastomer karışımlarının SEM görüntülerinde ve yapılan EDS analiz sonuçlarına göre aktivatör olarak kullanılan aktif çinko (metal oksit) ağır elementlerin parlak beyaz ve açık

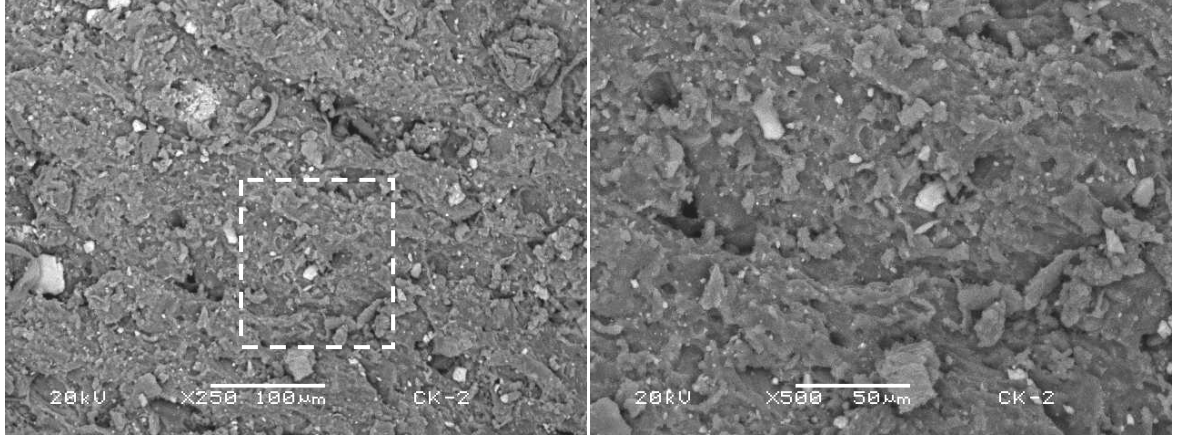
renkte olduğu ve partikül boyutlarının cam küreye göre daha küçük olduğu gözlenmiştir.

Malzeme yüzeyinde belli noktalarda yapılan EDS analiz sonuçları incelendiğinde elastomer içindeki parlak beyaz şekilde görülen partiküllerin çinko ve silika olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.24'de CK1 kauçuk numunesinin belli yerinden alınmış EDS dağılım grafiği görülmektedir.

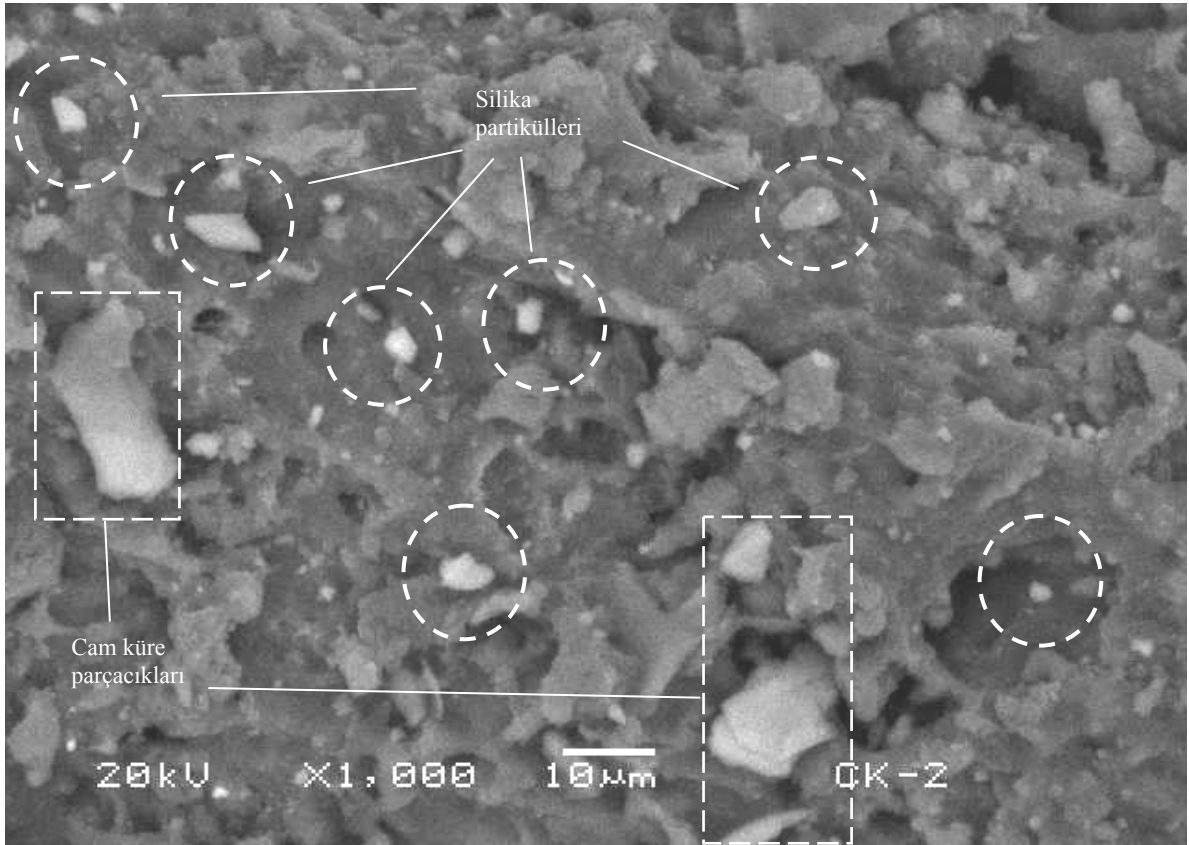


Şekil 4.24. CK1 kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası EDS sonucuna göre silika ile çinko partikülleri grafiği.

4.2.13.2. CK 2 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



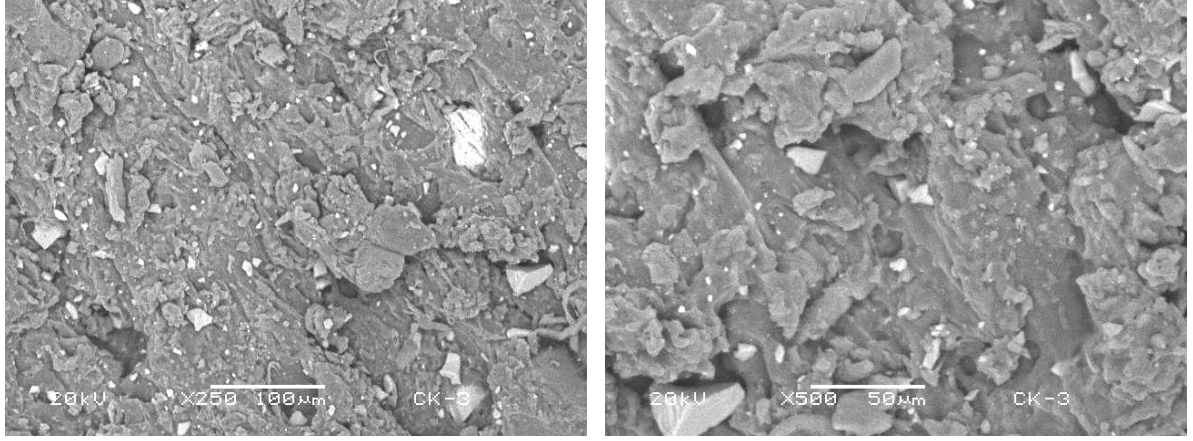
a) CK 2 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü b) CK 2 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) CK 2 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

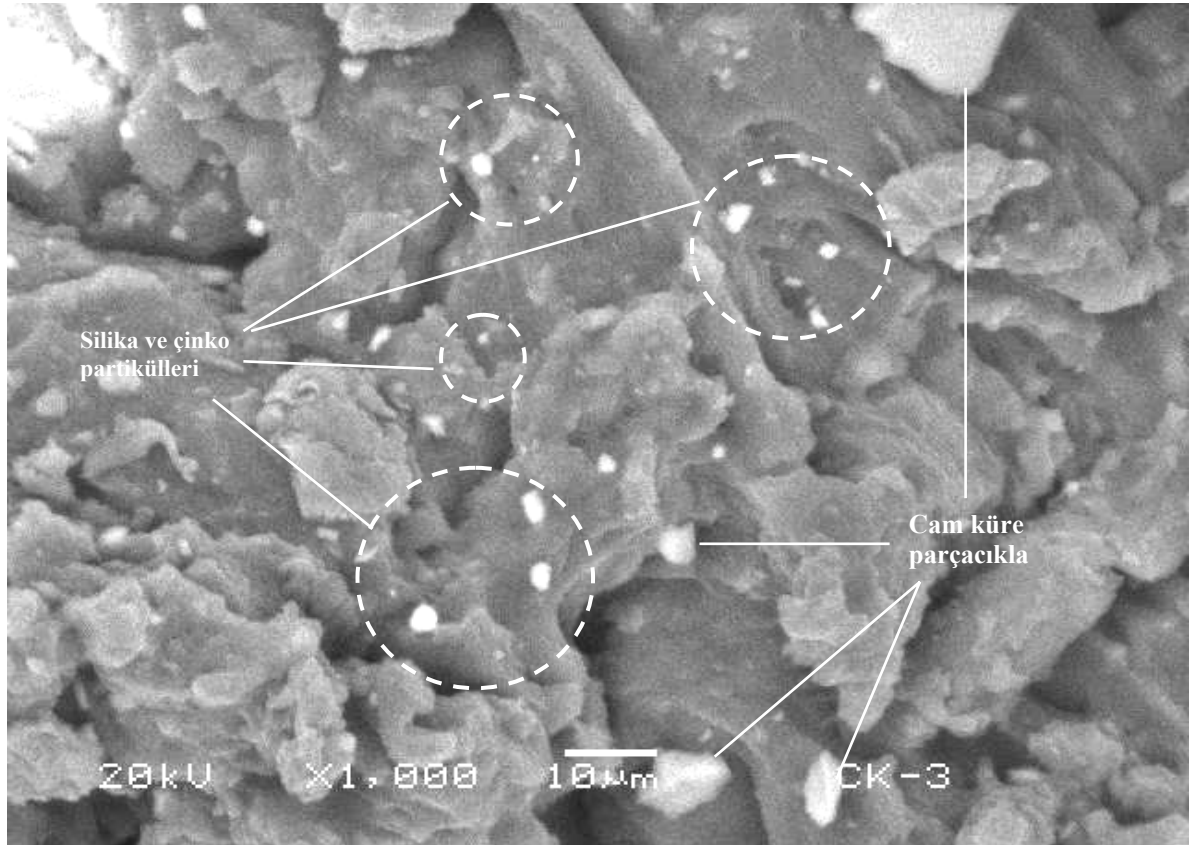
Şekil 4.25. CK 2 dolgulu kauçuk numenesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.

4.2.13.3. CK 3 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) CK 3 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

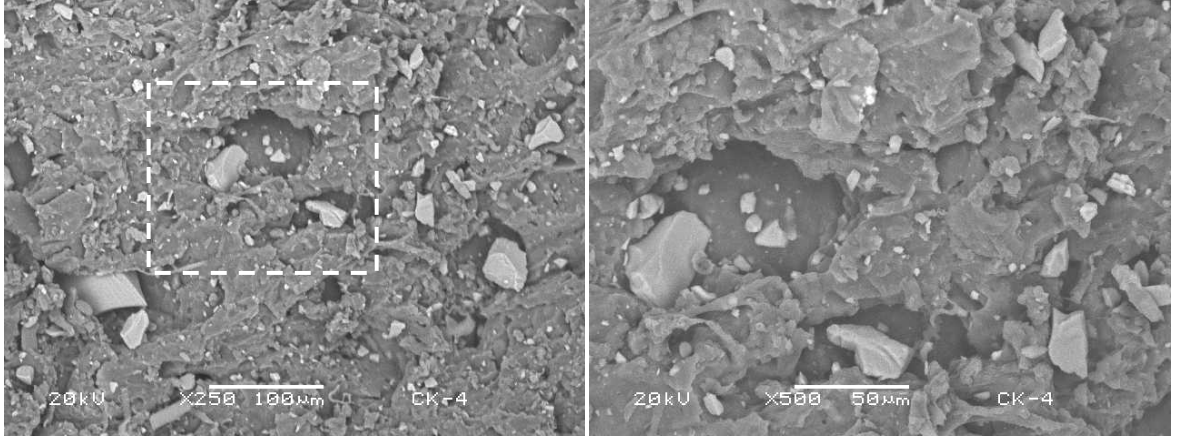
b) CK 3 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) CK 3 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü .

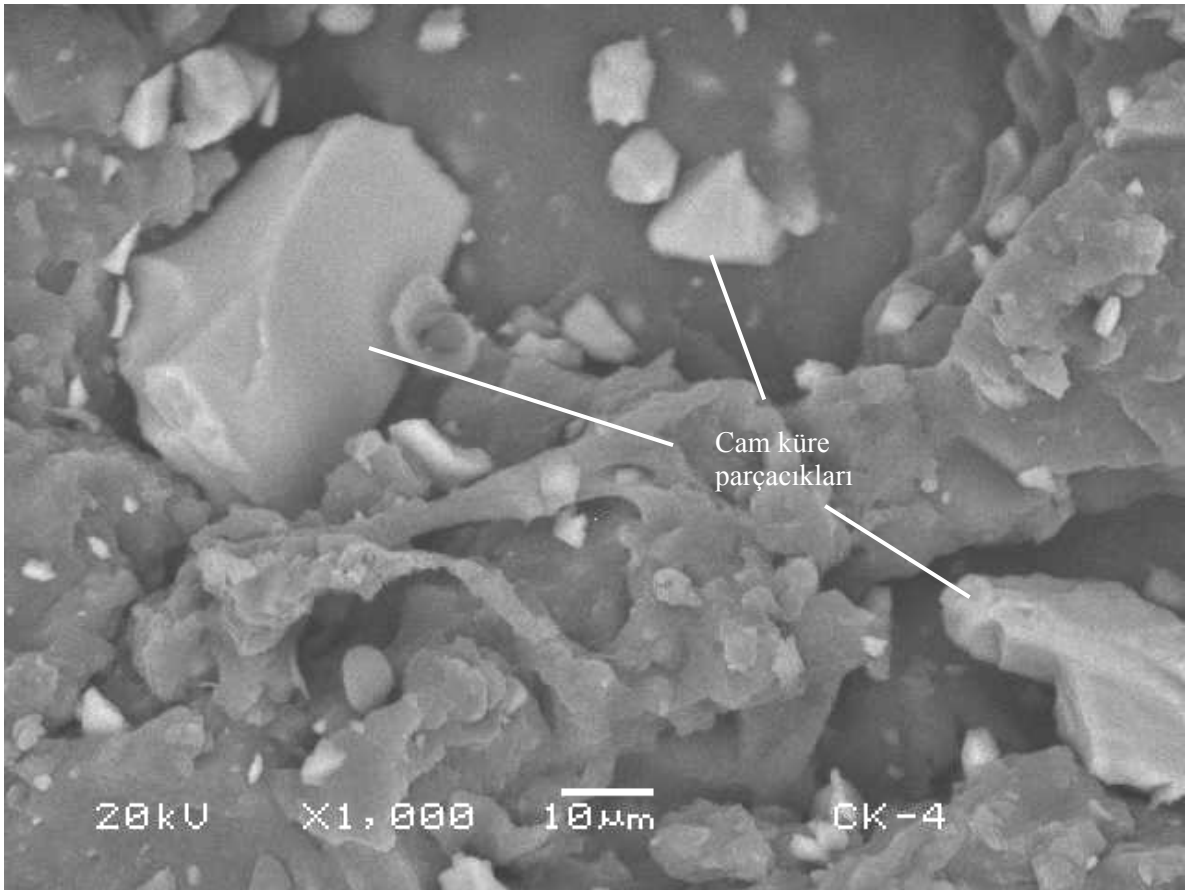
Şekil 4.26. CK 3 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.13.4. CK 4 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) CK 4 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

b) CK 4 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



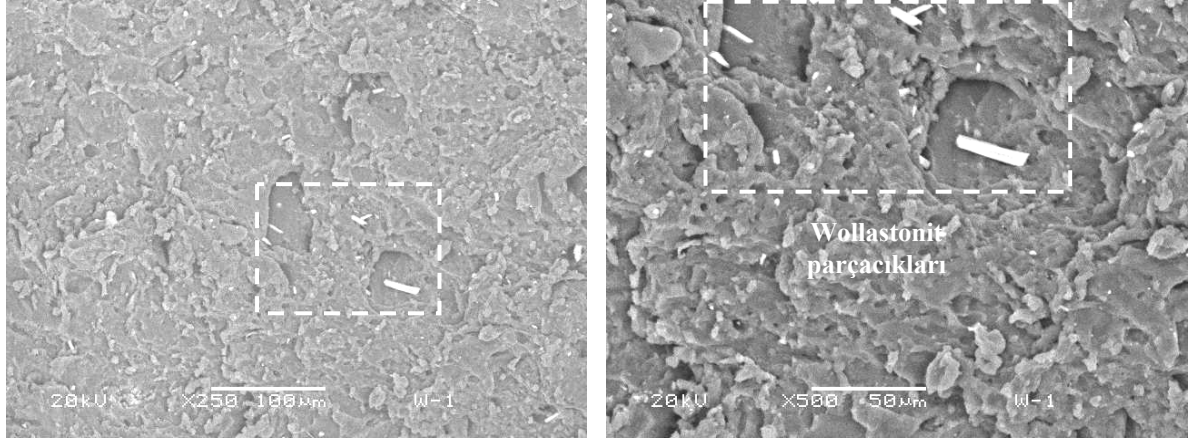
c) CK4 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü .

Şekil 4.27. CK 4 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.14. Wollastonit (W) kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri

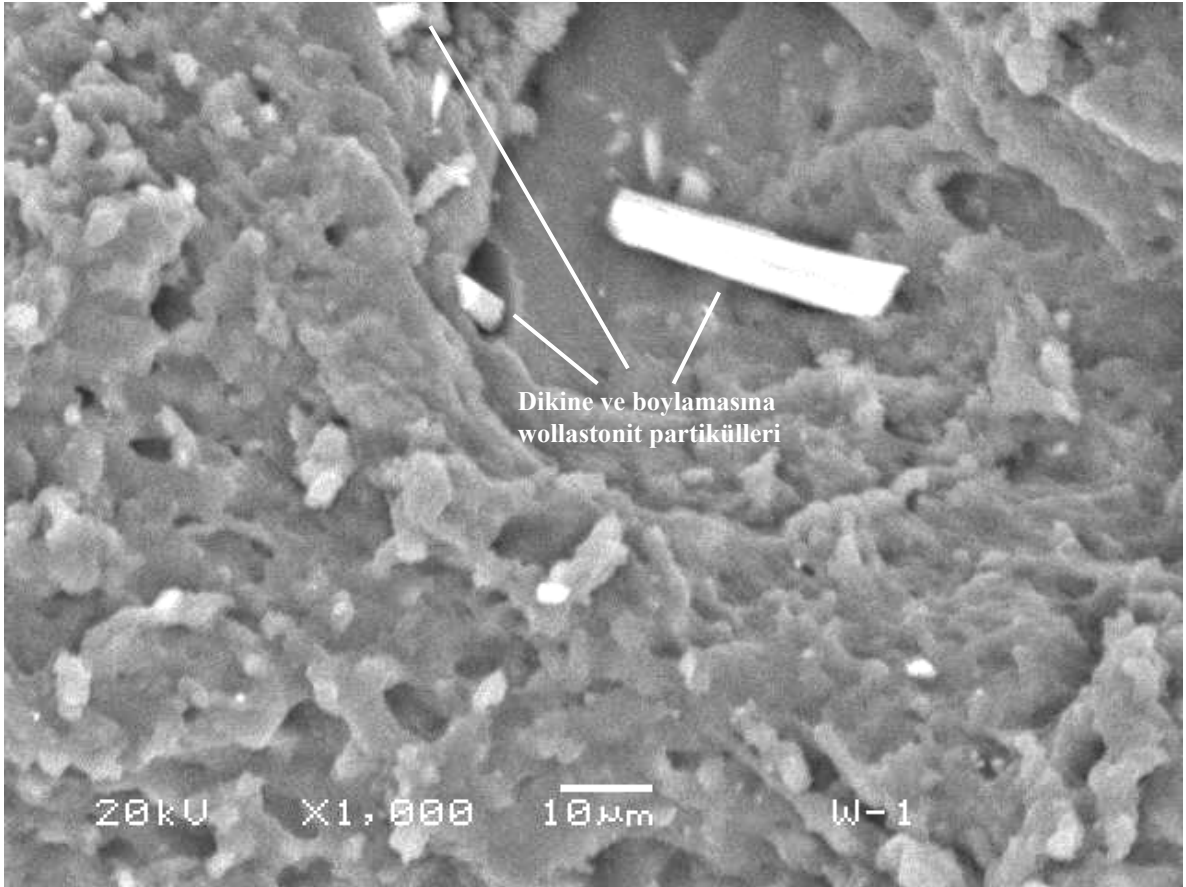
SEM incelemelerinde wollastonit partiküllerinin ince iğnemsî bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. İlave dolgu olarak % 5,15–9,4–13,4 ve 17,2 oranında 75µm büyüklüğünde wollastonit katılan NR/SBR elastomer numuneler dolgu oranına göre ayrı ayrı incelenmiştir. % 5,15 ve 9,4 wollastonit dolgulu numuneler karışımında az belirgin ve seyrek yapıda olup dolgu oranı arttıkça kauçuk yapıda daha belirginleşmektedir (Şekil 4.28–29–30–31). SEM görüntülerinden wollastonit partiküllerinin düzensiz boy ve ebatlarda oldukları ve elastomer içerisinde gelişi güzel bir şekilde dağıldıkları Şekil 4. 28-29'da görülmektedir.

4.2.14.1. W1 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) W 1 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

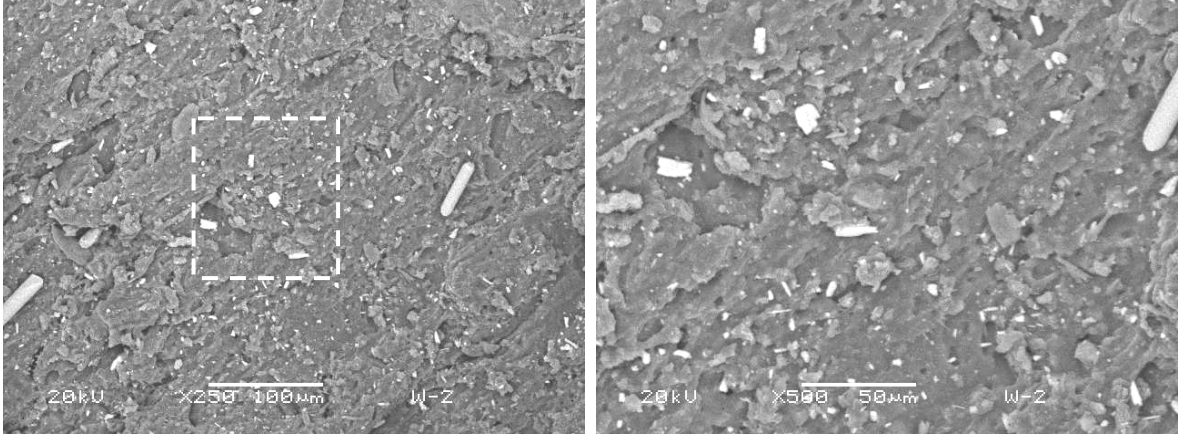
b) W 1 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) W 1 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü ve EDS sonucuna göre silika ve çinko partikülleri.

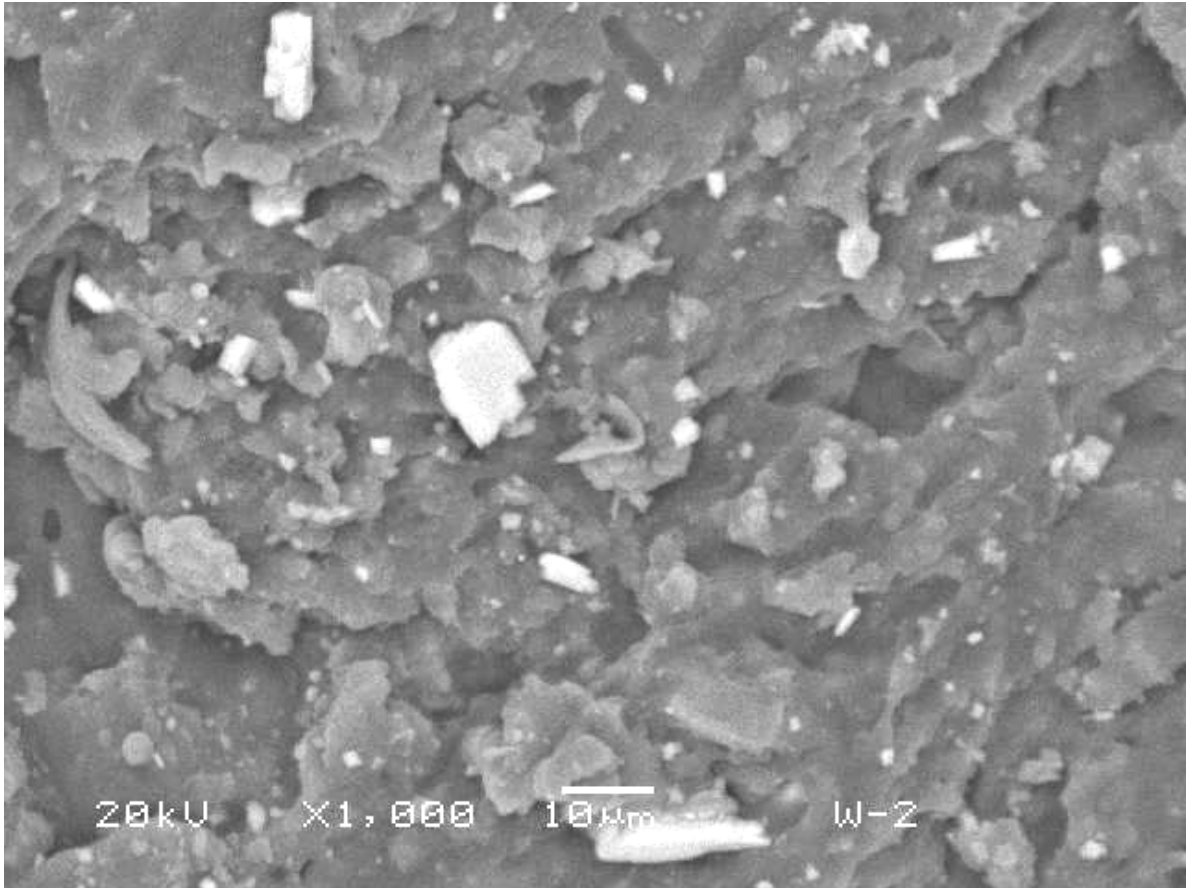
Şekil 4.28. W 1 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.

4.2.14.2. W 2 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) W 2 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

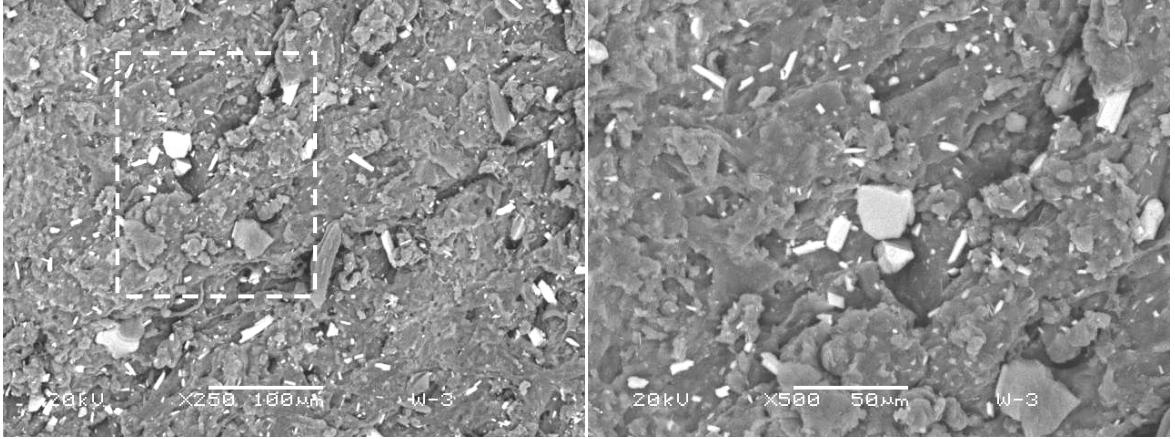
b) W 2 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) W 2 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

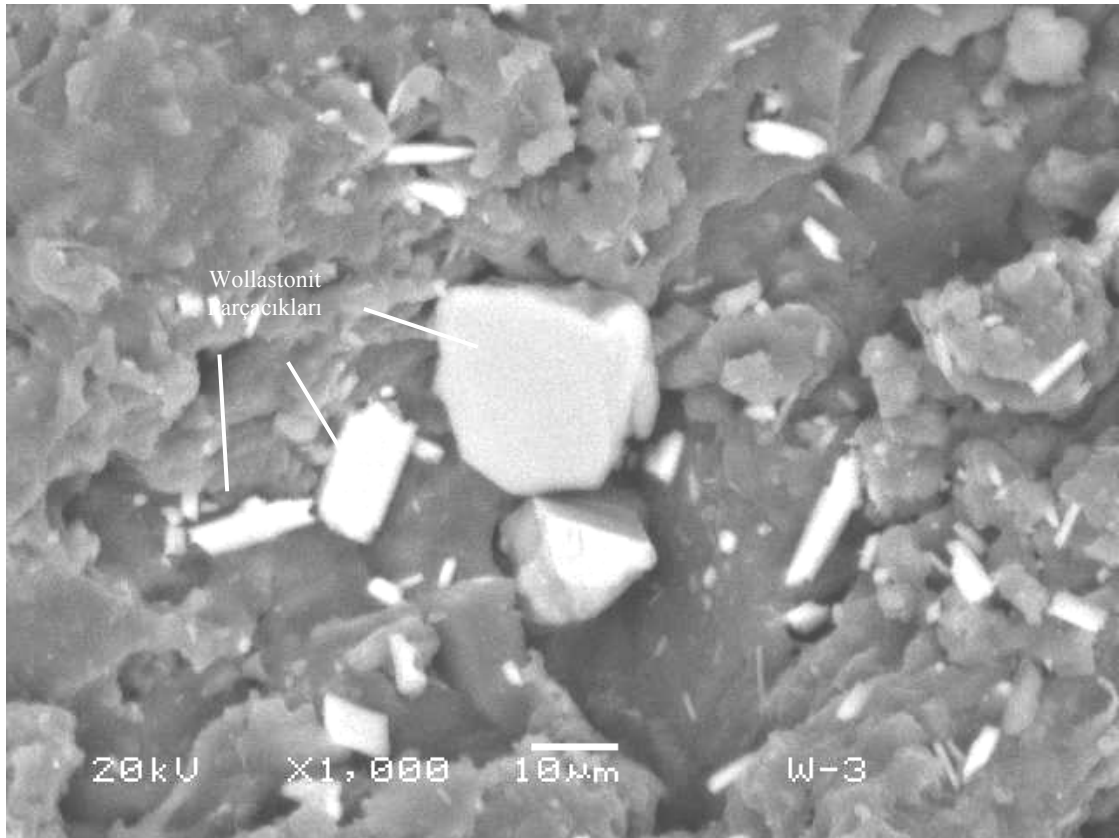
Şekil 4.29. W 2 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.14.3. W3 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) W 3 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

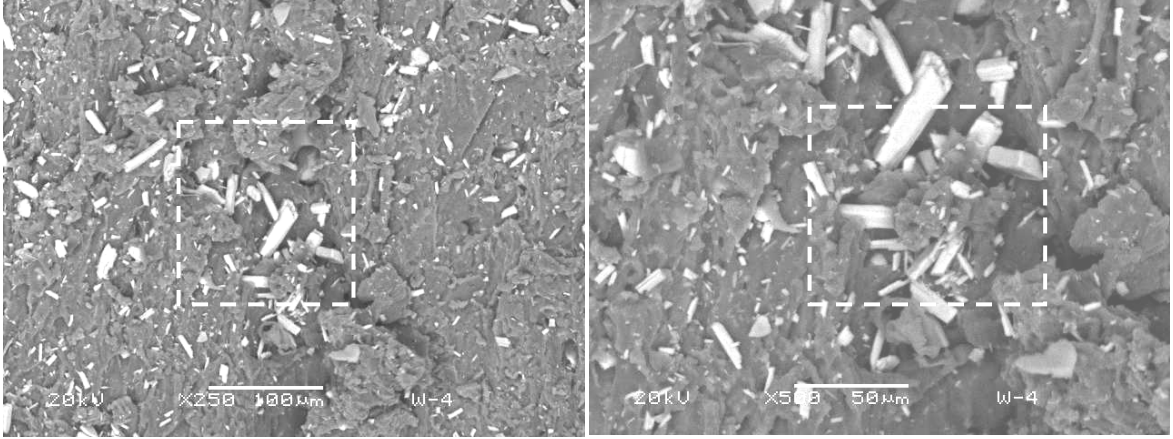
b) W 3 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) W 3 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

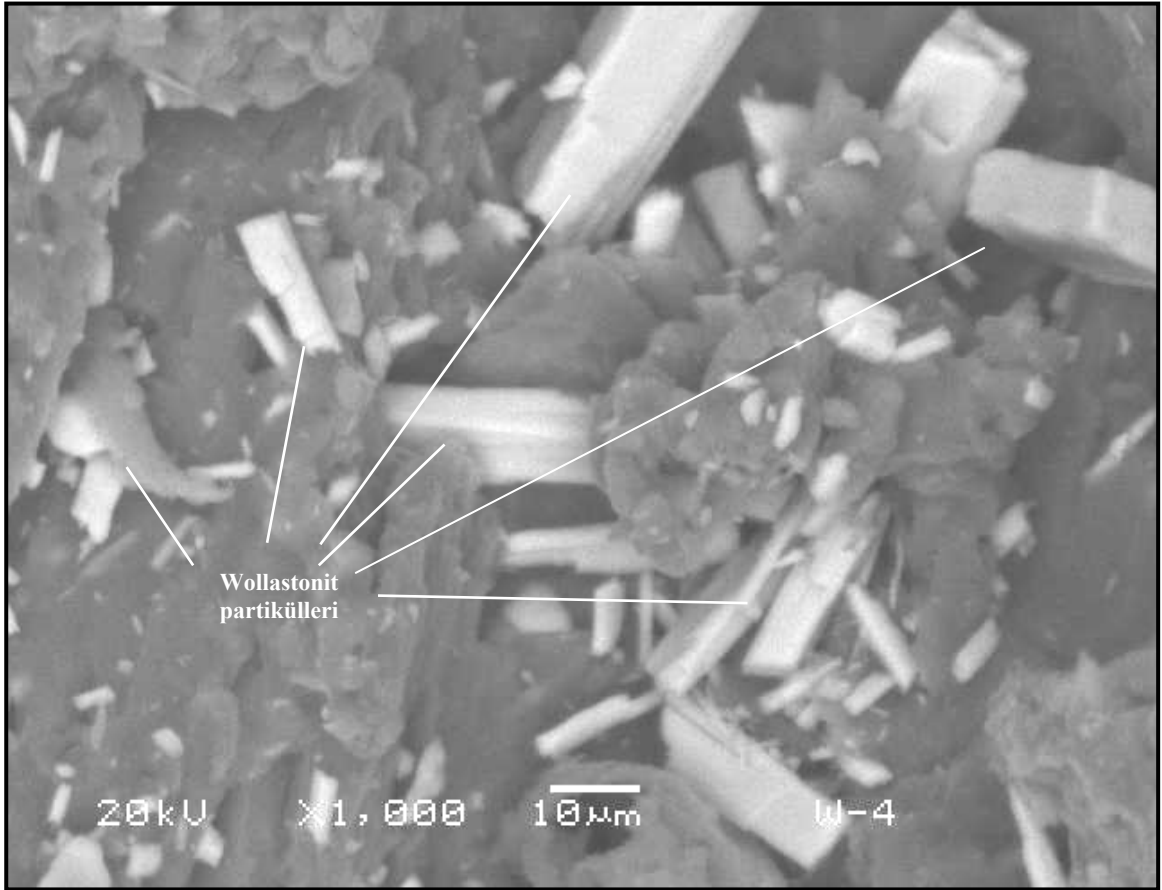
Şekil 4.30. W 3 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.14.4. W 4 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) W 4 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

b) W 4 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) W 4 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

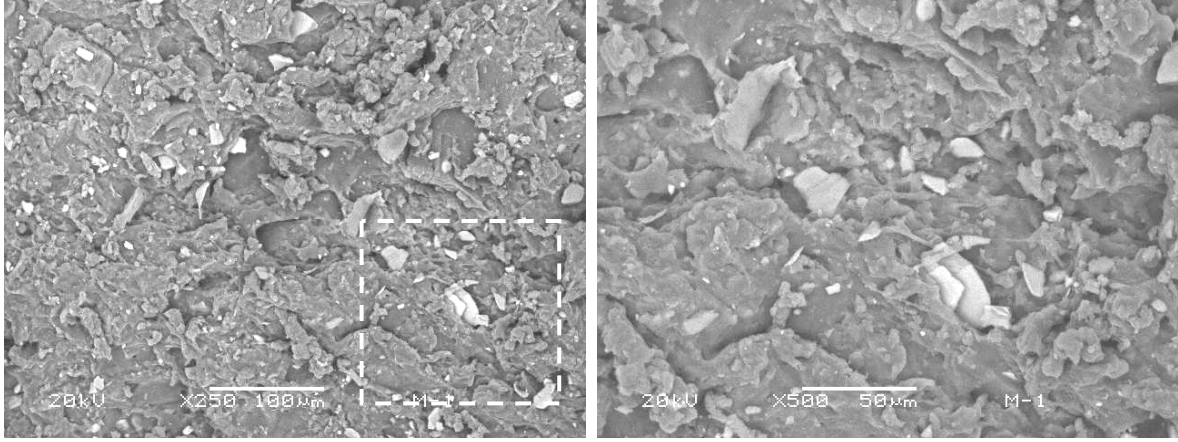
Şekil 4.31. W 4 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.15. Mika tozu (MT) kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri

SEM incelemelerinde mika tozu partiküllerinin farklı büyüklük ve boylarda olduğu görülmüştür. İncelemelerinde ilave dolgu olarak % 5,15–9,4–13,4 ve 17,2 oranında mika tozu katılan NR/SBR elastomer karışımlar dolgu oranına göre SEM’de incelenmiştir (Şekil 4.32–33–34–35).

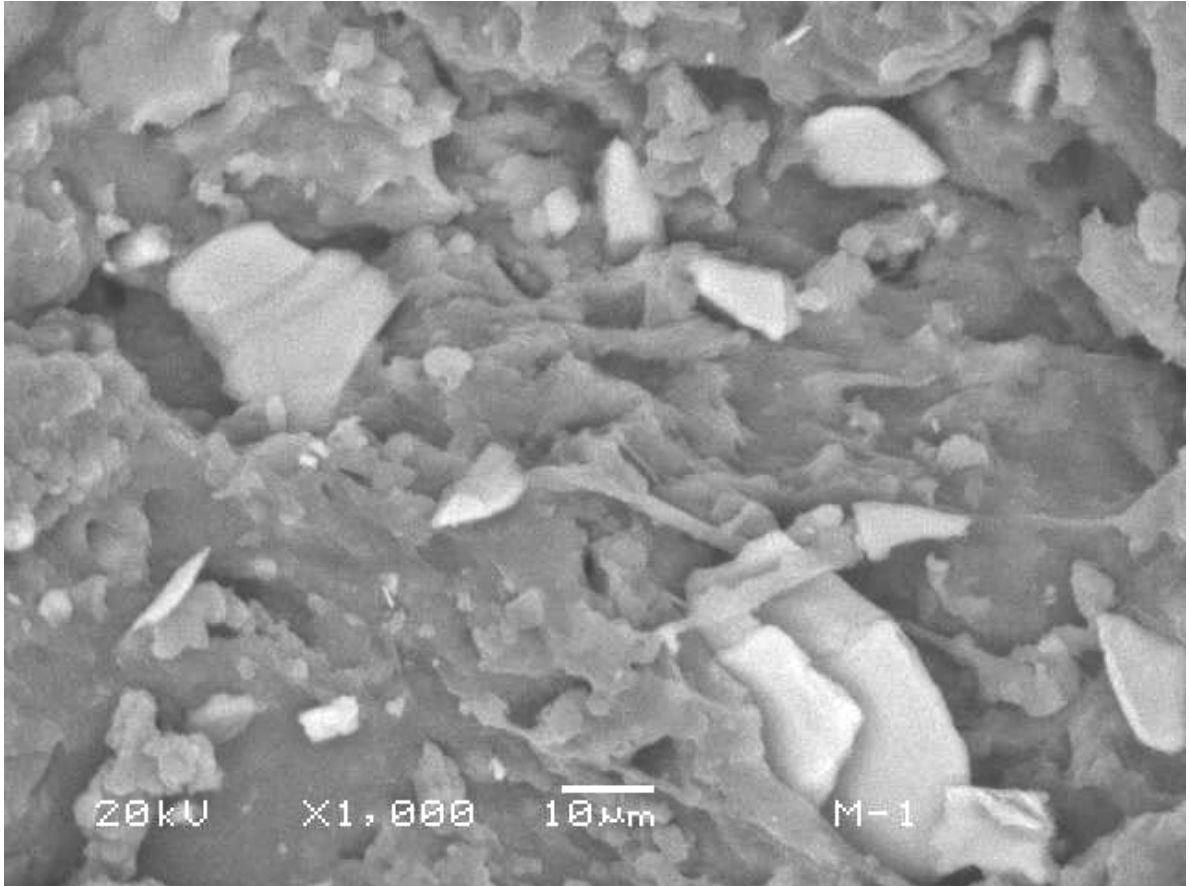
Mika tozu 50 µm büyüklüğünde ve yapraksı görünümüne sahiptir. Yüksek dolgu oranlı MT3 ve MT4’de (Şekil 4.34–35) kauçuk karışımında tam bir homojenlik görülmemektedir. Aşınma sonundaki kapalı kauçuk ve mika tozu partikülleri yapıda boşluklar oluşturmuştur.

4.2.15.1. MT1 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) MT 1 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

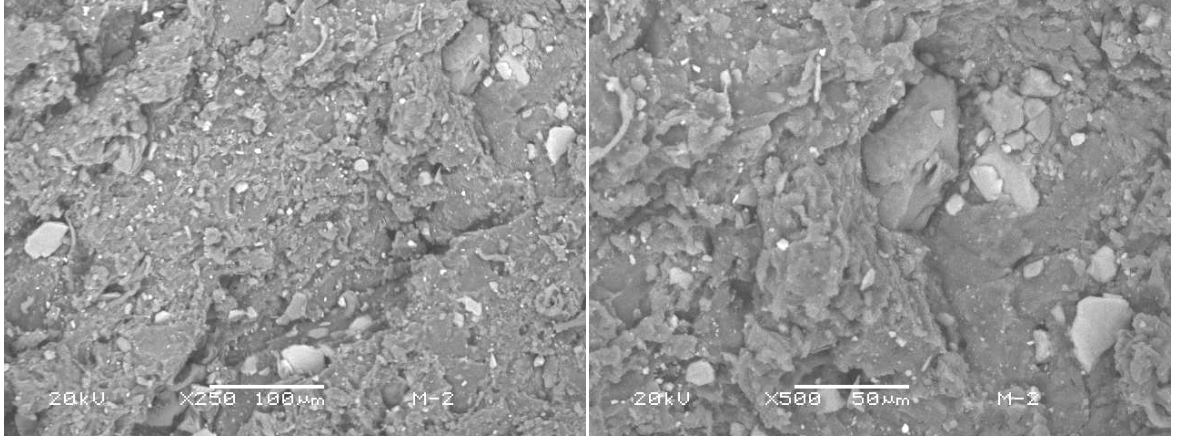
b) MT 1 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



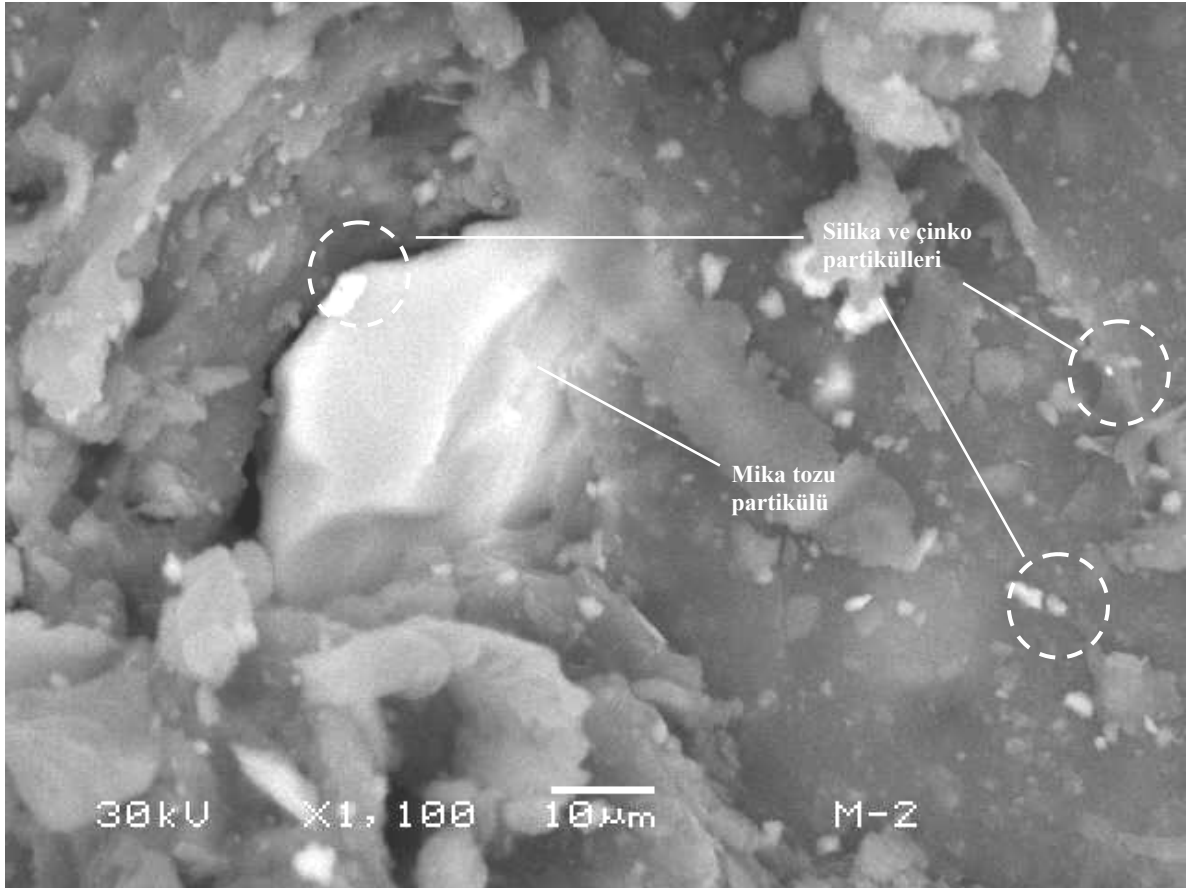
c) MT 1 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

Şekil 4.32. MT 1 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.15.2. MT2 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



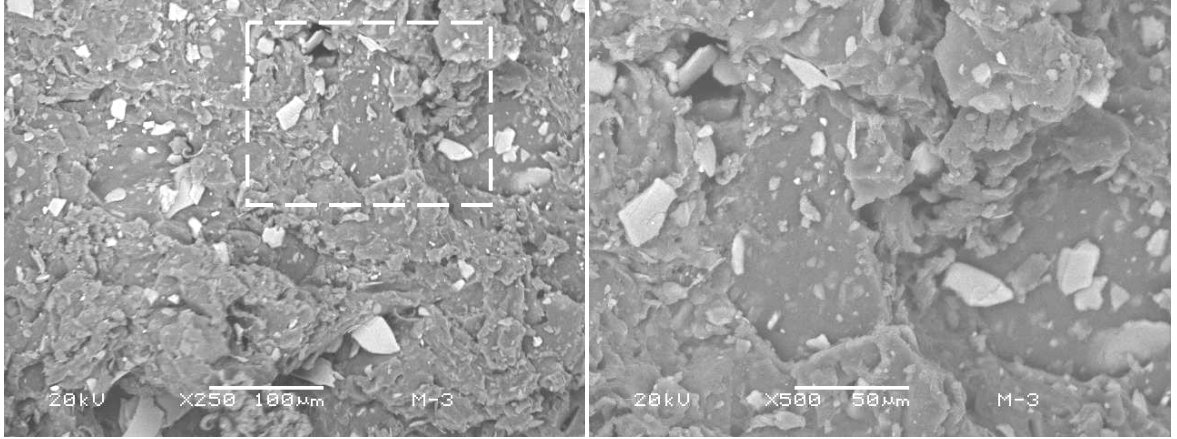
a) MT 2 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü b) MT 2 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



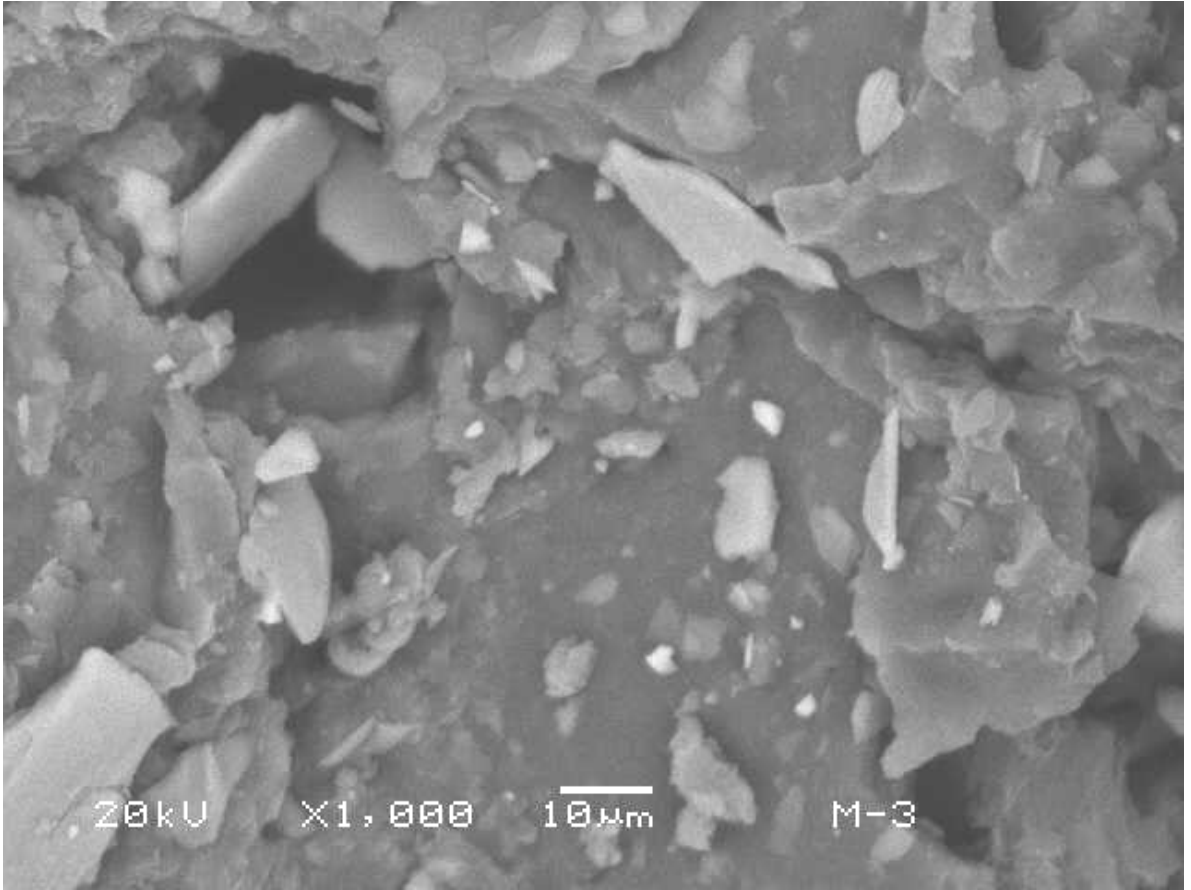
c) MT 2 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

Şekil 4.33. MT 2 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.15.3. MT3 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



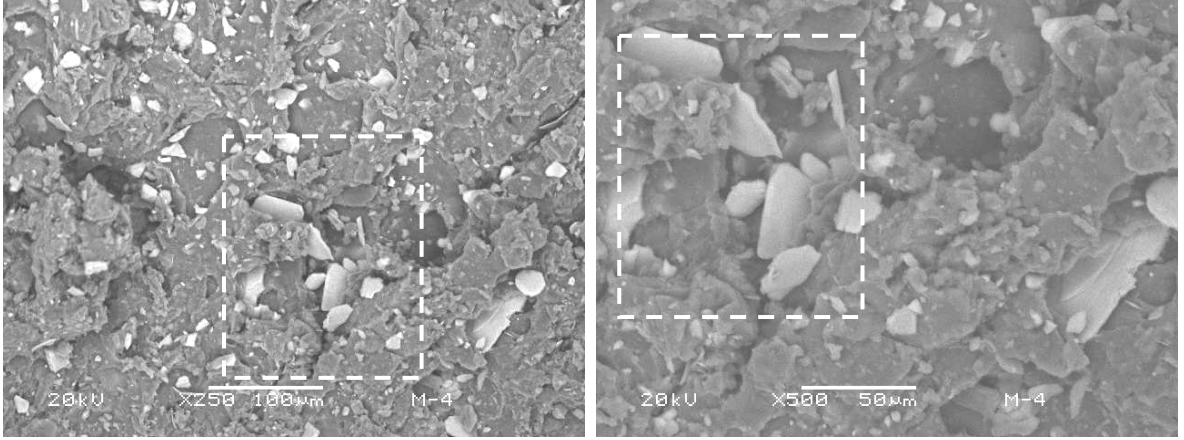
a) MT 3 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü b) MT 3 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) MT 3 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

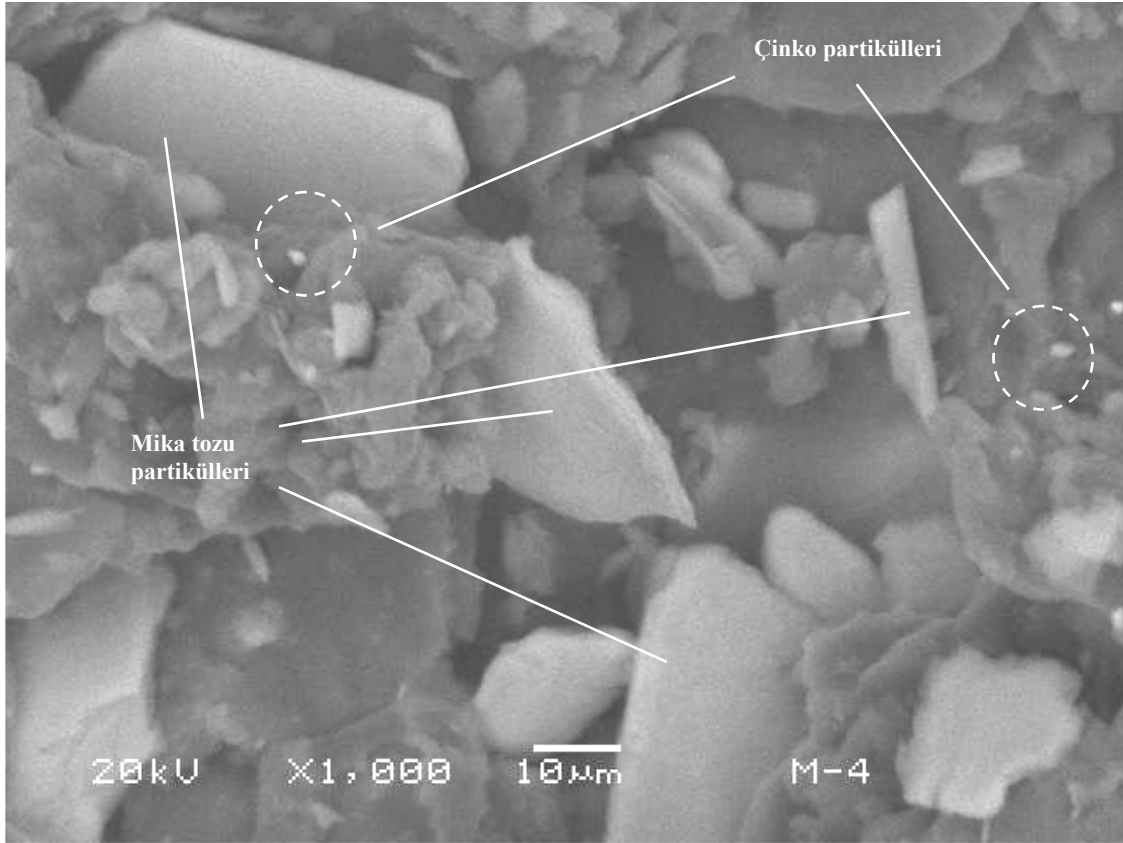
Şekil 4.34. MT 3 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.15.4. MT4 kauçuk karışımı aşınma yüzeyleri



a) MT 4 numunenin aşınma sonrası x250 görüntüsü

b) MT 4 numunenin aşınma sonrası x500 görüntüsü



c) MT 4 numunenin aşınma sonrası x1000 görüntüsü

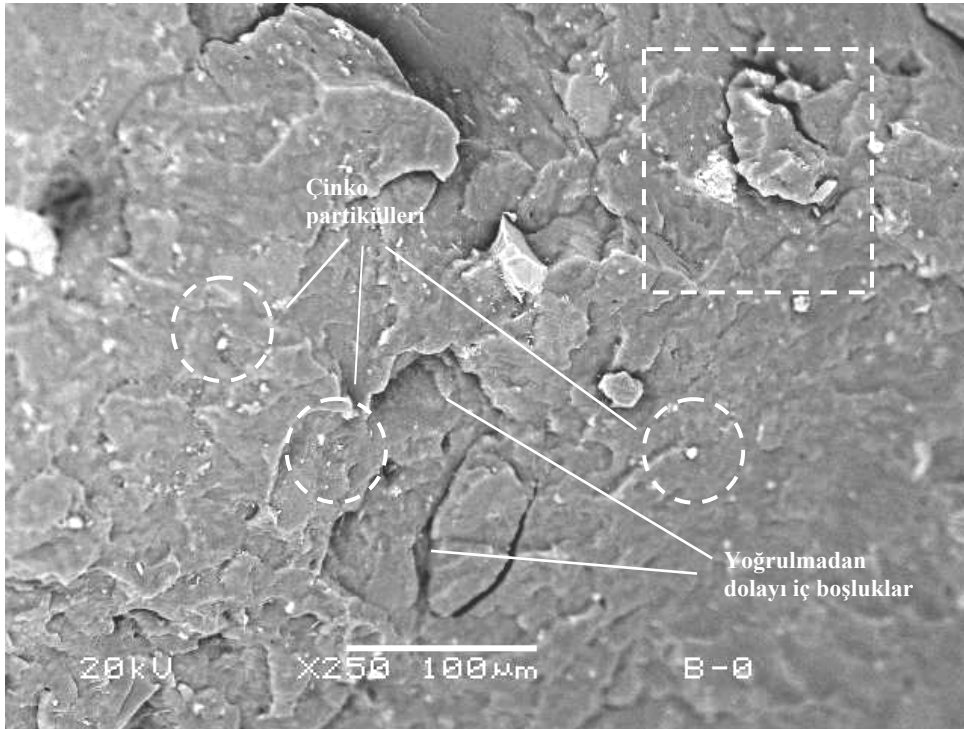
Şekil 4.35. MT4 dolgulu kauçuk numunesi yüzeyinin aşınma deneyi sonrası x250, x500, x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.16. Kauçuk numunelerin kırılma yüzeyi SEM görüntüleri

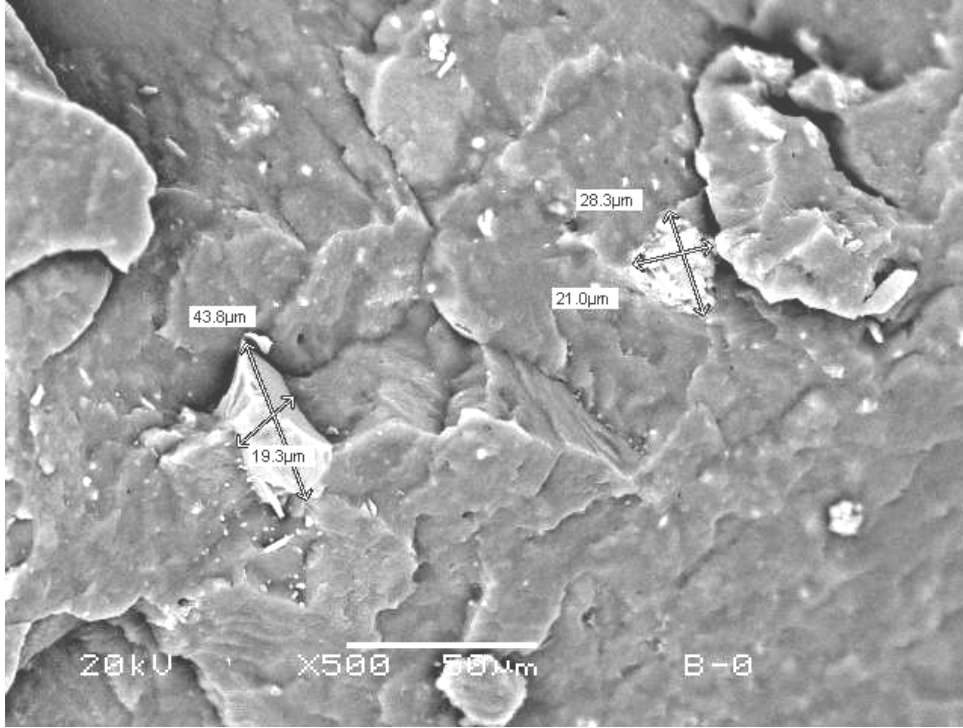
İkinci aşama formüllü numuneler sıvı azot sıcaklığında 4 dk bekletilerek (BO, CK1, W1, MT1) bir tutucu yardımı ile rasgele yerlerden kırıldı ve yüzeyleri 5-6 nanometre kalınlığında altınla kaplandı. Numunelerin kırık yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelendi. Mikro-yapı görüntülerinin incelenmesi sırasında mikroskobun çalışma voltajı 20 kV olarak ayarlandı ve görüntüler bilgisayar ortamında analiz edildi. İncelenen numunelerin kırılmış yüzeyleri üzerine yabancı maddelerin bulaşmamasına dikkat edilmiştir.

4.2.16. 1. B kauçuk numunesi kırılma yüzeyi

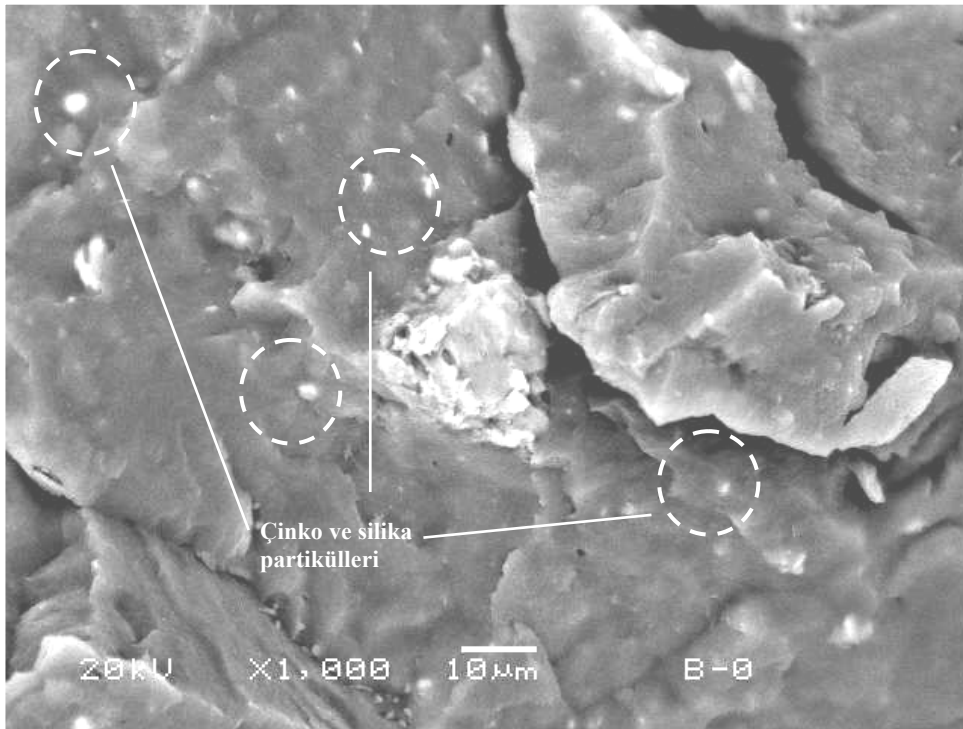
SEM incelemesinde, kırılmış yüzeyin mikro-yapı görünümünde çinko, alüminyum gibi ağır elementler parlak açık beyaz renkte görünmektedir. Şekil 4.36 (a-b-c)'de kaolen ve çinko partikülleri net olarak görülmektedir.



a) B kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü.



b) B kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x500kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü.

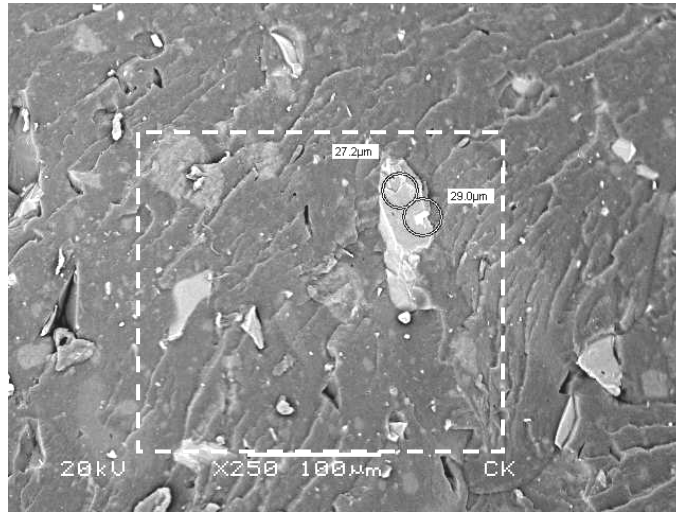


c) B kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü ile EDS sonucuna göre silika ve çinko partikülleri.

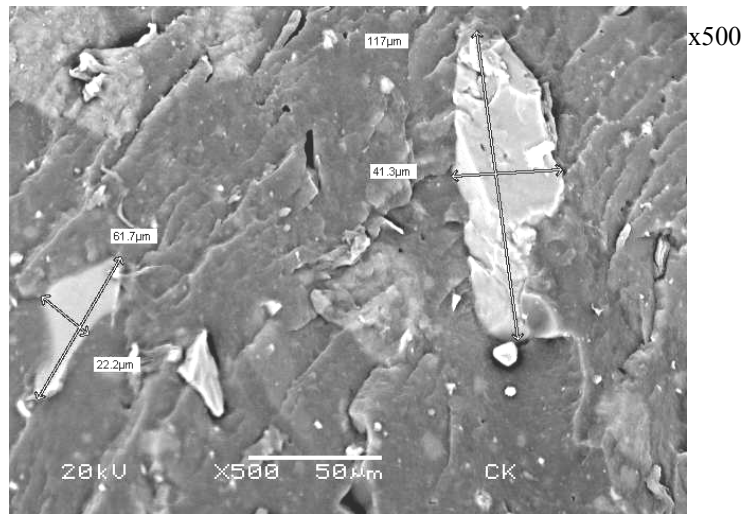
Şekil 4. 36. B numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500, x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

4.2.16. 2. CK1 kauçuk numunesi kırılma yüzeyi

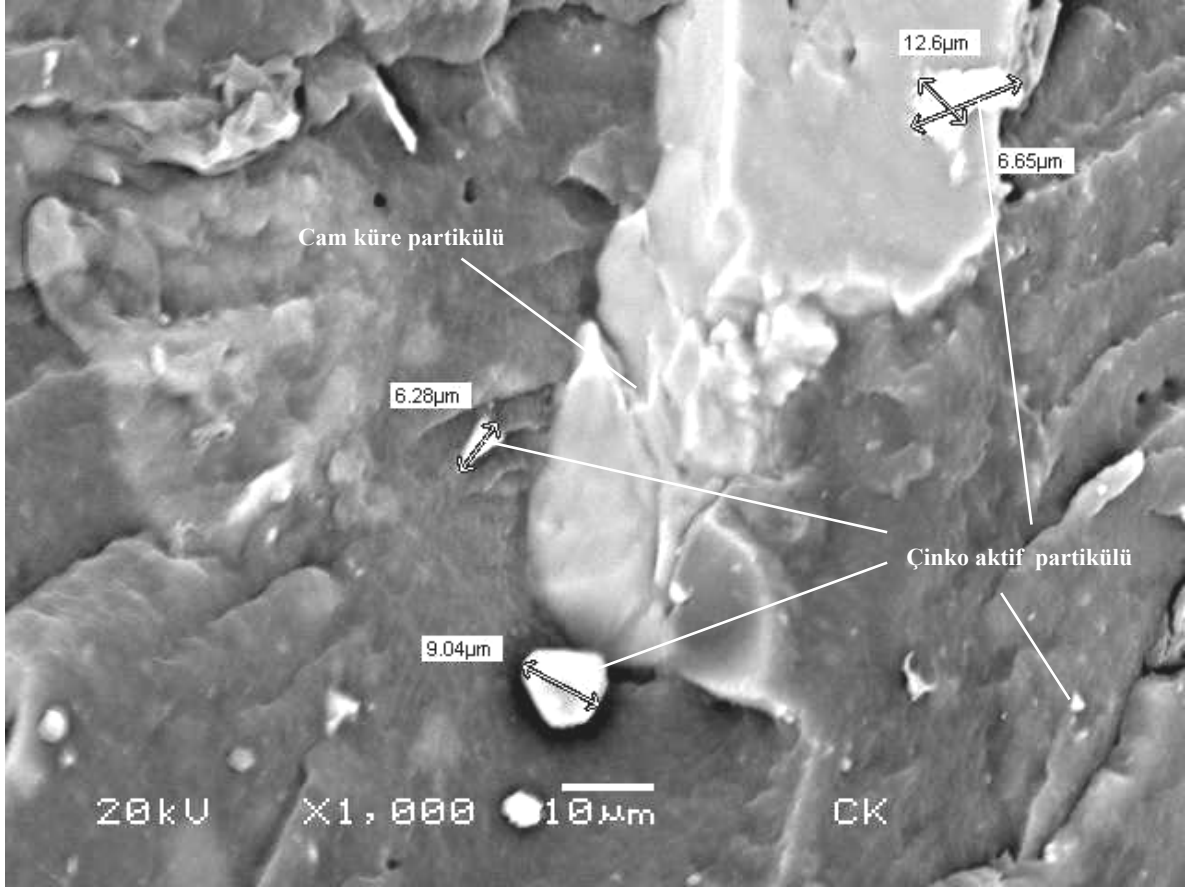
Cam küre (silisyum) partiküllerinin düzensiz ve gelişi güzel yapılarda oldukları görülmektedir. Şekil 4.37'de kopma yüzeyinde malzeme boşlukları ve gözenekler bariz olarak görülmektedir. % 5,15 cam küre (CK1) dolgulu ikinci aşama malzemenin kırılma yüzeyi SEM mikro-yapı incelemelerinde element analizi sonucu çinko partikülleri parlak açık beyaz renkte olduğu görülmektedir. Çinko partikülleri nanometre mertebesinde olduklarından kırılmış cam küre (silis) partiküllerine göre daha küçük olarak görünmektedirler. Cam küre parçacıklarının partikül büyüklüğü ortalamasının 28 mikron olduğu net olarak görülmektedir (Şekil 4.37).



a) CK 1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü.



b) CK 1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x500 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü.

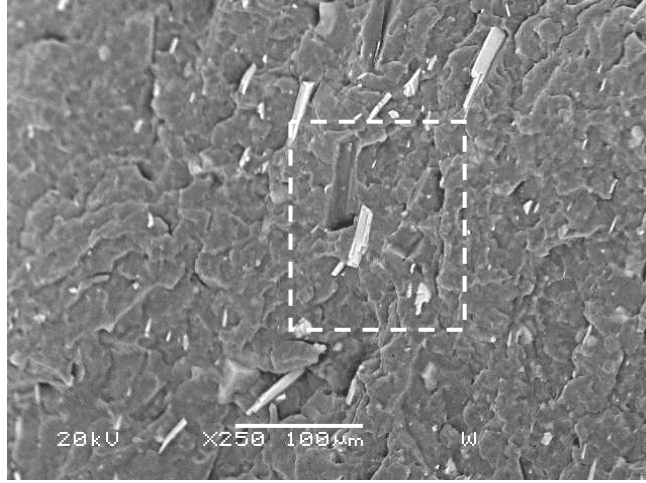


c) CK1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

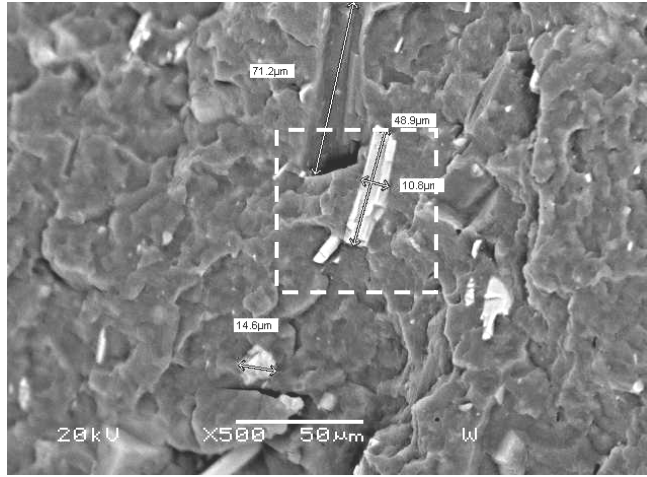
Şekil 4. 37. CK1 dolgulu kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri.

4.2.16. 3. W1 kauçuk numunesi kırılma yüzeyi

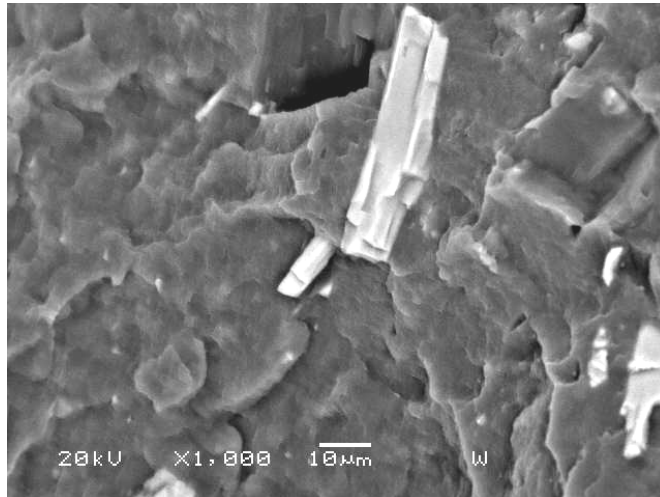
İkinci aşama (geliştirilmiş) wollastonit dolgulu numunelerinin kırılma yüzeyi SEM mikro-yapı inceleme sonucunda kırılmanın daha düzgün olduğu görülmektedir. Bu görünüm kırılma esnasında malzemedeki iç gerilimin daha düşük olduğunu göstermektedir. Şekil 4.38’de wollastonit partiküllerinin iğnemi yapısı ve kırılma esnasında kopan kısımda kalan wollastonit parçacıklarının yerleri görülmektedir.



a) W1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü



b) W1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x500 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü



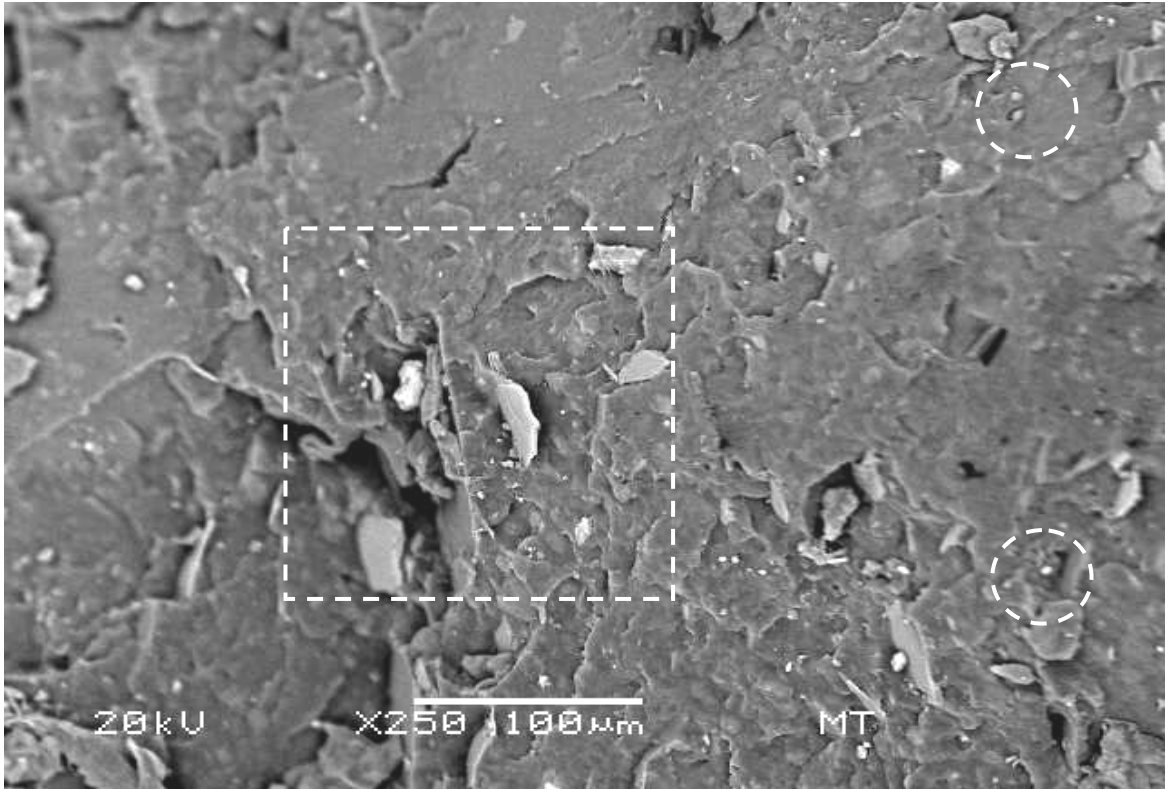
c) W1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü

Şekil 4.38. W1 dolgulu kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

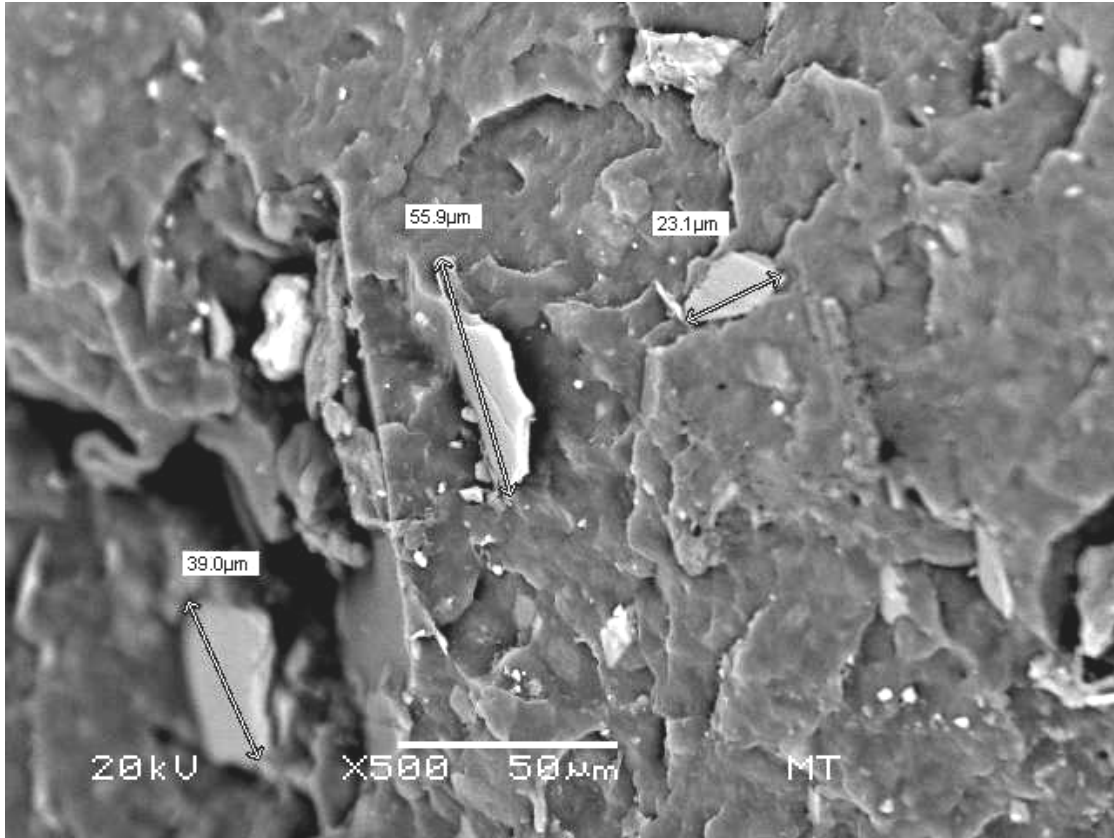
4.2.16. 4. MT1 kauçuk numunesi kırılma yüzeyi

İkinci aşama MT1'in (%5,15) kırılan yüzeyi SEM mikro-yapı incelemesi sonucunda homojen bir içyapıda olmadığı gözlenmektedir. Şekil 4.39 (c)'de x1000 yüzey görüntülerinde kırılma sırasında mika partiküllerinin kauçuktaki tutunması net olarak görülmektedir.

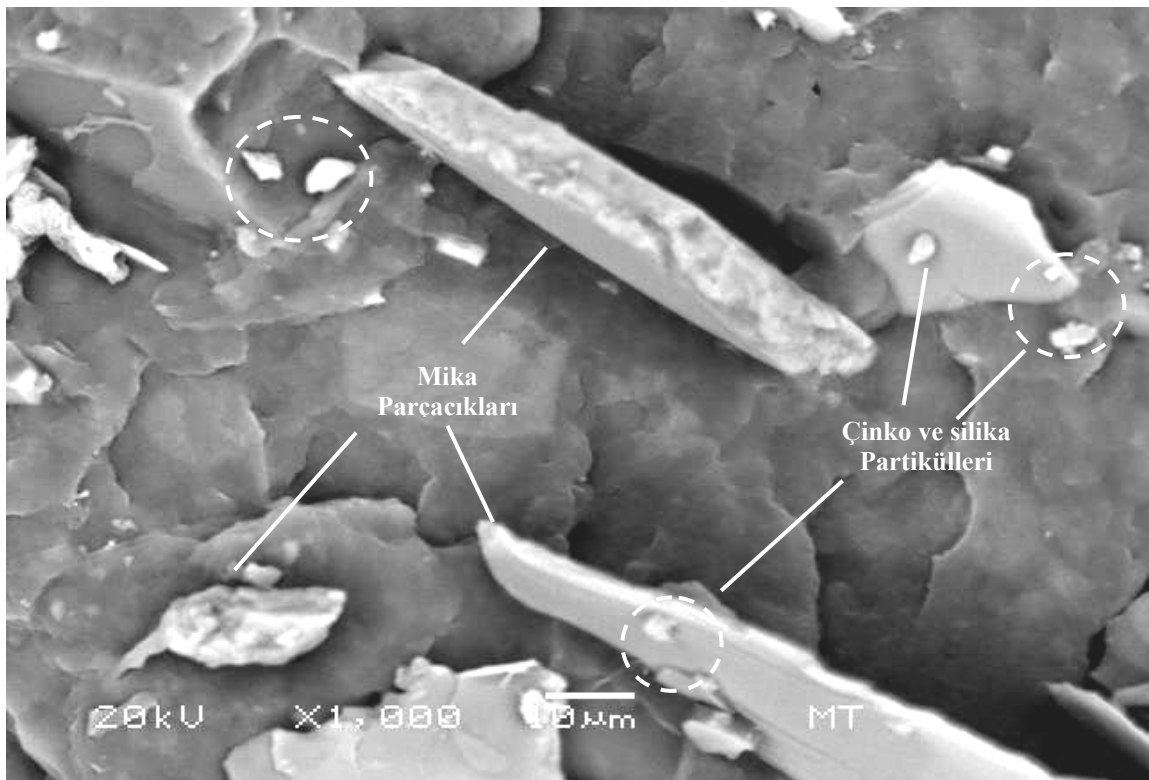
Kopma boşlukları diğer dolgulu kauçuk numunelerine göre daha derin olduğu görüldü. Bu malzemenin kopma anındaki gösterdiği gerilimden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.39.a-b-c-d).



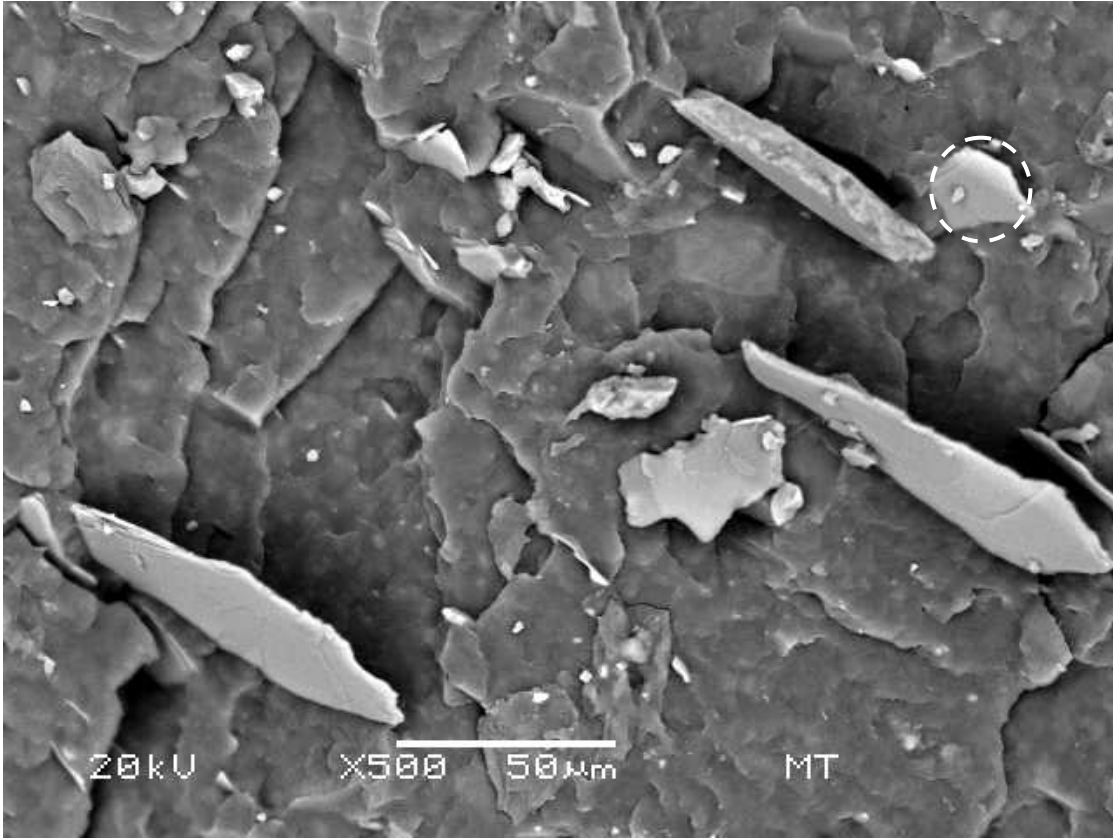
a) MT1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü ile EDS sonucuna göre mika tozu, silika ve çinko partikülleri.



b) MT1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x500, kez büyütülmüş SEM mikro-görüntüsü



c) MT1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x500 kez büyütülmüş SEM mikro-görüntüsü



d) MT1 kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüsü.

Şekil 4.39. MT1 dolgulu kauçuk numunesinin sıvı azot sıcaklığında kırılmış yüzeyinin x250, x500 ve x1000 kez büyütülmüş SEM mikro- görüntüleri

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

NR/SBR tipi elastomer esaslı ayakkabı taban malzemelerinin mekaniksel özelliklerine bazı dolgu maddelerinin etkilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu araştırmada klasik karışım formülüne alternatif olabilecek değişik karışım formülleri iki aşamada oluşturulmuştur. Birinci aşamada % 28 oranında kaolen içeren klasik formül ile ilave dolgu maddesiz Formül A ve % 8,15 oranlarında salpa tozu (ST), cam elyaf (CE), cam küre (CK), wollastonit (W) ve mika tozu (MT) dolgu maddeleri kullanılmıştır.

Birinci aşamada belirlenen mekanik özelliklere ve üretimde kullanılabilme durumlarına bağlı olarak ikinci aşama formülleri (B) geliştirilmiştir. İkinci aşamada % 7,23 oranında kaolen içeren B0 formülü ile wollastonit (W), cam küre (CK) ve mika tozu (MT) dolgu maddelerinin % 5,15 (1), % 9,4 (2), % 13,4 (3) ve % 17,2 (4) oranlarında kullanıldığı yeni formüller incelenmiş ve mekanik özellikleri belirlenmiştir.

Her iki aşamada da incelenen mekanik özellikler yoğunluk, sertlik, aşınma dayanımı, kopma dayanımı, % uzama, yırtılma dayanımı, bükülebilme kabiliyetidir. Ayrıca sonuçlar mikro yapı incelemeleri ile desteklenmiştir.

Kullanılan dolgu maddelerine bağlı olarak tabanlık malzeme maliyetleri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

Araştırma sonuçları aşağıda verilmiştir.

1. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bütün malzeme numunelerinde yoğunluk değerlerinin bir ayakkabıda istenen hafiflik kriterini karşıladığı görülmüştür. Klasik malzeme değerinin % 9 ile % 20 arasında, TS 5499 ve TS 2827'e göre ise % 13 ile % 24 arasında bir yoğunluk azalması tespit edilmiştir (Tablo 4.3 ve Tablo 4.12). Yoğunluk azalmasının ana nedeni Klasik formülde %28 oranında kaolen dolgusu kullanılmasıdır. Çalışmadaki Formül A ve ikinci aşama serisinde bu kadar yüksek oranda ilave dolgu kullanılmamıştır. Karışıma katılan dolgu maddelerinin yoğunlukları kauçuğun yoğunluğundan yüksek olması nedeniyle karışımdaki dolgu miktarı arttıkça yoğunlukta artmıştır. Yoğunluk değerlerinin yüksek olduğu karışımlar. Klasik Formül 1,43 g/cm³ ve 1000 g cam küre (CK4) dolgulu karışımın yoğunluğu 1,5 g/cm³ dir. Yoğunluğun en düşük olduğu karışımlar ise B0 1,13 g/cm³, Formül A1 ST1 ve Formül B W1 1,20 g/cm³ dir. Bu sonuç malzemelerin kullanım rahatlığı açısından uygun değerler olarak düşünülmektedir. Tablo 5.2'de çalışmalarda kullanılan kauçuk, dolgu ve bazı katkı maddelerinin yoğunluk değerleri görülmektedir.
2. Yoğunluk azalmasının ana nedeni klasik formülde % 28 oranında kullanılan kaolenin birinci ve ikinci aşama formüllerinde kullanılmaması ve önerilen yeni dolgu maddelerinin buna göre daha az oranda kullanılmasıdır.
3. Sertlik ölçümü sonunda kullanılan dolgu malzemelerinin bütün numunelerde sertlik değerlerini artırdığı belirlenmiştir. Malzeme numunelerinde en yüksek sertlik sırasıyla MT, CK ve W'te olduğu görülmektedir. Dolgu oranı arttıkça bütün karışım formüllerinde sertlikte artış gözlenmektedir. Klasik formüldeki yüksek sertlik değeri (80 Shore A) malzemeye katılan % 28 oranındaki kaolenden kaynaklanmaktadır. Birinci ve ikinci aşama formüllerindeki aynı oranlı dolgulardaki sertlik farkı ise dolgu malzemelerinin sertliğinden kaynaklanmaktadır. TS 1324 – 2875 – 5499 ve DIN 53519'a göre istenen sertlik (Shore A: 55) değerinden % 11 ile 52,7 arasında arttığı tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan dolgu maddesi türlerinin mineral esaslı olmasından kaynaklanmaktadır. Endüstride kullanılan kalite sınıflandırılması gözetildiğinde (Tablo 2.10) kaliteli hazır tabanlarda sertlik değeri Shore A

65±5 alınmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre ise sertlik değerleri % 29 oranında arttığı ifade edilebilir (Tablo 4.3, Tablo 4.12).

4. Kauçuk türü ayakkabı tabanlarında TS-EN 12770'a göre aşınma deneyleri sonucunda istenen maksimum aşınma miktarı 250 mm³ tür. İlk çalışılan formüldeki (Formül A) aşınma değerlerinin istenenden fazla olduğu görülmüştür. Dolgu oranı artıkça bütün numunelerde aşınmanın arttığı belirlenmiştir. Malzeme numunelerinde en fazla aşınma sırasıyla MT, W ve CK olduğu görülmektedir. Formül B0'da aşınma miktarlarında % 34, cam küre dolgulu (CK1) malzemede % 14 ve wollastonit ve mika tozu dolgulu (W1, MT1) malzemede ise % 8,8 oranında maksimum aşınma değerine göre bir iyileşme tespit edilmiştir.
5. Kopma dayanımı deneyleri TS EN ISO 12803'a göre yapılmıştır. Klasik Formül ve birinci aşama formül formüller ve CK4 malzeme numunesi hariç, diğer tüm ikinci aşama formül (Formül B) ve dolgulu malzemelerde standart değerlerin üzerinde bir iyileşme olduğu belirlenmiştir. Malzeme kopma değerleri ikinci aşama formüllerden cam küre dolgulu (CK1) malzeme de % 25, wollastonit dolgulu (W1) malzemede % 42 ve mika tozu dolgulu (MT1) malzemede ise % 37 oranında standart değere göre kopma dayanımı değerlerinde artış tespit edilmiştir (Tablo 4.3-12). Yaptığımız çalışmalarda birinci aşama formüllerde NR/SBR malzemelere katılan dolgu maddelerinin kopma dayanımını düşürdüğü, salpa tozu hariç küçük miktarda (0,1-0,2 MPa) artırdığı belirlenmiştir. İkinci aşama formüllerde ise standart değerlerin üzerinde değerler elde edilmiştir. Karışımdaki dolgu miktarı artıkça da kopma dayanımı değerlerinde azalma görülmektedir.
6. Birinci aşama sonuçlarına göre gelen olarak % uzama miktarı değerleri standartlarda istenen minimum değer (% 200) üzerinde bulunmuştur. Ancak salpa tozu ile klasik formülde % uzama değeri standardın altında olmuştur. Ayrıca karbon siyahından başka dolgu maddesinin kullanılmadığı A1 formülünde % 290 ile en yüksek uzama belirlenmiştir. (Tablo 4.3)

7. İkinci aşama formüllerde genel olarak Genel olarak kullanılan yeni dolgu maddeleri % uzama miktarının standart değerinin üzerinde olmasını sağlamıştır. Bununla birlikte kauçuk içerisindeki dolgu miktarı arttıkça malzeme uzamasında belli bir düşme görülmektedir. % uzama değerleri cam küreli malzemede daha büyük, mika tozlu malzemede en az olmuştur. Fakat mekanik değerlerin genelde iyi sonuç verdiği % 5,15 dolgulu malzemelerde (CK1, W1, MT1) standart değerlere göre sırasıyla % 33- % 29,5- % 16,5 oranında uzama miktarının yüksek olduğu görülmüştür. Formül B0'da ise uzama yüzdesinin standarttan % 25 daha yüksek olduğu saptanmıştır (Tablo.4.12).
8. Genel olarak cam küre ve wollastonit yırtılma dayanımını artırmıştır. Wollastonit oranı arttıkça yırtılma dayanımı artmaktadır. Buna karşın cam küre yırtılma dayanımını artırırken yüksek oranlarda kullanılması dayanımı düşürmektedir. Bununla birlikte bulunan yırtılma değerleri klasik formülasyon değerinin üzerinde çıkmıştır. Ancak mika tozu küçük oranlarda yırtılma dayanımını azaltmıştır. CK'de dolgu oranının yaklaşık % 13'ün üzerine çıkmaması, MT kullanımında ise bu oranın (% 13) üzerine çıkması, wollastonit dolgu maddelerinin ise tüm oranlarda iyi sonuçlar vermesine karşılık yüksek oranda kullanılması yırtılma dayanımı açısından tavsiye edilmektedir.
9. Numunelerin Bennewart bükme (esnetme) deneyi sonucu standartlarda istenen 30 000 adımda ölçümler yapılarak çentiklerde hiçbir çatlama olmadığı görülmüştür. Aynı şartlar altında tüm numuneler 100 000 adıma kadar test edilerek çatlak boyları da incelenmiştir. 100 000 bükme sonucunda numunelerin çentik boyu ortalamaları 4,7 mm ile 16,2 mm arasında çıkmıştır. En düşük çentik boyu değişimleri 4,7 mm ile B0 ve 4,76 mm ile W1(250 gr Wollastonit) malzemesinde görülmüştür. (Tablo 4.10).
10. SEM mikro-görüntü sonuçlarına göre cam küre taneciklerinin düzenli bir şekle sahip olmadığı (biçimsiz) görülmektedir, wollastonitin ise iğnemsiz uzun ve ince bir görünümde, mika tozu taneciklerinin ise yapraksı yapıda olduğu

belirlenmiştir. Düşük oranda dolgu katılan kauçuk karışımlarında dolgu partiküllerinin seyrek olduğu ve dolgu oranının artması ile katılan karışımlarda ise partikül yoğunluğunda net bir artış görülmektedir. Aşınma ve kopma esnasında dolgu malzemelerinin gösterdiği direnç ve katkı maddeleri (çinko aktif, silikasil) SEM mikro-görüntülerinde gözlenmiştir.

11. Aşınma ve kırılma sonrası SEM mikro görüntülerde dolgu malzemeleri partiküllerinin kauçuk hamuru içerisinde gelişi güzel dağıldıkları ve yer yer hamur içerisinde hava boşluklarına benzer karışım hataları görülmektedir. Dolgu malzemelerinin düzensiz dağılımı, şekilsiz yapıları ve içyapıda oluşan gerilimlerden dolayı mekanik özellikleri olumsuz olarak etkilemiş olabileceği düşünülmektedir. [103, 104].
12. Klasik formüle kıyasla yapılan maliyet analizi sonucu ikinci aşama formüllerde ve dolgulu tüm malzemedan % 5,2 ile % 18,2 arasında birim maliyette kazanç sağlandığı tespit edilmiştir. Bu kazanç formüllerdeki dolgu malzemelerinin birim fiyatlarından ve dolgu oranındaki artıştan kaynaklanmaktadır.
13. Taban malzemesi için en uygun mekanik değerler ve yapılan maliyet analizine göre düşük dolgu oranlı (% 5,15 ve % 9,4) cam küre (CK1 ve CK2) ile wollastonit (W1 ve W2)'in tercih edilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Çok yüksek yırtılma dayanım değerlerinin aranmadığı durumlar içinde mika tozunun da gerek maliyet gerekse diğer mekanik değerlerinin uygun olduğu tespit edilmiştir.
14. Salpa tozu kauçuk içerisinde karışım esnasında ıslandığından topaklaşarak yoğun bir hal almakta ve kauçuk içerisinde homojen olarak dağılmamaktadır. Bu durum salpa dolgulu malzemelerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir (Tablo 4.3). Bu olumsuzluk görsel olarak bakıldığında pürüzlü bir yüzeye sebebiyet vermektedir. Yoğunluk değeri diğer dolgulara göre çok daha düşüktür. Farklı üretim yöntemleri denenerek kauçuk endüstrisine kazandırılabilir. Atık bir malzeme olduğundan ekonomiktir. Farklı yöntemler

uygulanarak dolgu malzemesi olarak değerlendirilmesi çevre açısından önemlidir.

15. Cam elyaf, lifli yapısından dolayı karışımda yönlenmenin kontrol edilememesi ve kullandığımız cam elyafın boyutlarının büyük olması ve tedarik güçlüklerinden dolayı ikinci aşama (B grubu) formüllerde kullanılmamıştır. Ancak cam elyafın istenilen daha küçük boyutlarda kullanılması elastomerlerde mekanik yönden iyi sonuçlar vereceği düşünülmektedir.
16. Elastomerlerde yumuşatıcı olarak kullanılan yağların oranı iyi ayarlanmalıdır. Aşırı yağ kullanımı malzemenin bükülebilme ve uzama kabiliyetini artırmaktadır ancak kopma dayanımı, sertlik ve yırtılma dayanımı gibi mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkiler gösterebileceği düşünülmektedir.
17. İyi bir formül hazırlama ile mekaniksel özellikler üzerinde aksi bir sonuç yapmayacak şekilde karışımdaki kauçuk oranı azaltılabilir. Böylece elastomerin daha ekonomik üretimi gerçekleştirilebilir.

Elde edilen mekaniksel deney sonuçlarına dayanarak wollastonit, mika tozu ve cam küre NR/SBR kauçuk tip elastomerlerde karbon siyahı ile birlikte yarı aktif dolgu malzemesi olarak kullanılabilir malzemeler olduğu sonucu çıkarılmıştır.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar ışığında ileriki çalışmalara katkı sağlaması amacıyla aşağıda belirlenen konular önerilebilir;

1. İleriki çalışmalarda elastomerlerde karbon siyahı oranı kademeli değiştirilerek mekanik özellikler üzerine etkileri incelenebilir.

2. Deneysel çalışmalarda dolgu olarak kullanılan wollastonit, cam küre ve mika tozu malzemeleri mineral özellikte olduklarından sertleştiricilere benzer özellikler taşıdıklarından sertleştirici olarak denenebilir.
3. Proses şartları (sıcaklık, basınç, zaman vb.) değiştirilerek elastomerler üzerindeki etkileri incelenerek optimum şartlar tespit edilebilir..
4. Kauçukların, enjeksiyon ve ekstrüzyon üretim şekilleri için dolgu malzemelerinin reojik özellikleri üzerine etkileri çalışılabilir.
5. Elastomerlerde kullanılan dolgularda farklı tane büyüklüklerinin fiziksel ve mekanik değerlere etkileri araştırılabilir.
6. Farklı yapıdaki dolgu maddeleri kullanılarak geometrik yapılarının malzeme iç gerilmeleri üzerindeki etkileri incelenebilir.
7. Cam elyaf dolguda farklı elyaf boylarının ve yönlenmenin elastomerlerdeki etkileri incelenebilir.
8. Dolgu malzemelerin kullanımında farklı bağlayıcı reçineler denenerek etkileri araştırılabilir.
9. Dolgulu elastomer malzemelerin elektrik ve ısı iletim kabiliyetleri incelenerek yalıtım malzemesi olarak kullanımı incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] TS 5550, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1988.
- [2] TS 5551, Spor Ayakkabılar, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1988.
- [3] SATRA, Moulden Sole Units, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center Volume 1, Number 8, London, 1976.
- [4] SATRA, Moulded on Footwear, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Volume 1, Number 17, London, 1982.
- [5] SATRA, Lightweight Solings, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Number 23, November, London, 1989.
- [6] SATRA, Moulded Units and Sheet Soling, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center , Number 32, London, 1991.
- [7] SATRA, Testing for Quality, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Number 39, London, 1993.
- [8] TS 5548, PVC'den Ayakkabı Tabanları ve Topukları, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1988.
- [9] SATRA, Adhesion and Soling Testing, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Number 44, November, London, 1994.
- [10] SATRA, Moulding on Soling, Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Number 53, London, 1995.
- [11] SATRA, Footwaer Open Tech, Material Testing, Satra Footwear Technology Center, Number 53, London, 1995.
- [12] SATRA, WARRINGTON, N., Rubber, Footwear Open Tech, Satra Footwear Technology Center, Module 31, London, 1994.
- [13] SAVRAN, Ö., H., Elastomer Teknolojisi 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.

- [14] SAVRAN, Ö., H., Elastomer Teknolojisi 2 Temel Elastomerler, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.
- [15] SAVAŞCI, Ö., T., UYANIK, N., AKOVALI. G., Plastikler ve Plastik Teknolojisi, Cantay Kitapevi, İstanbul, 1998.
- [16] TİMİNGS, R.L., ENG. C. F.I.P.C., PROD. M.I. E., M.S.E., M.B.I.M., Materials Technology Level 3 1. Materials Science, Longman House Burnt Mill, Hartow Essex CM20 2ZJ, England 1985
- [17] JOLENE. F.,S., NUNES, R.,C.,R.,PİTA, V., J.,R.,R., Rheological Behavior of Mineral Fillers in Shoe Soles Composites, Universidade Federal do Rio de Janeiro P.O Box 68525 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2000.
- [18] SIRIWARDENA, S., ISMAIL, H., ISHIAKU,U., S., The Effect of Filler Loading And Curing Agent Concentration On Rheological Properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene-Terpolymer/With Rice Husk Ash Thermoplastic Elastomer Ternary Composites, School of Materials and Mineral Resources Engineering, University Sains, Malaysia, 2001.
- [19] OKSMAN K., CRAIN. C., Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene-Wood flour Composites, Journal of Applied Polymer Science Vol.67, 1988.
- [20] ICHAZO, M.,N., HERMANDEZ, M.,ALBANO, C., GONZALES,J., Natural Rubber Filled with Woodfloor; Influence of Particle Size, Proceeding of the 8th Polymers of Advanced Technologies International Symposium, Budapest, Hungary, 2005.
- [21] EGWAIKHIDE, P.,A., AKPORHONER, E.,E., OKIEIMEN, F.,E., 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, 2007.
- [22] SUMAILA, M., UGHEOKE,B.,I., TIMON,L., OLOYEDE T., A Preliminary Mechanical Characterization of Polyuretane Filled with Lignocellulosic Materials, Federal University of Technology, Yola, Nigeria, 2001.
- [23] BABBİT, O.R.,The Vanderbilt Rubber Handbook, Vanderbilt Company Inc. 30 Wifield Street, Norwalk, C. T.,USA, 1978.
- [24] Kauçuk ve Elastomer Teknolojisi, Kauçuk Derneği Seminer Notları, İstanbul Kauçuk Derneği, İstanbul, 1998.
- [25] KUYULU, A., Polimerlerin İşlenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Ders Notları, İstanbul, 2002.

- [26] “Plastik İşleme Teknikleri ve Kalite Kontrol” TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, 1989.
- [27] KAPUR., N., Polyurethane Soling Technology, London, 2001.
- [28] DUNBROOK, F. R., Cemistry Organic, Fluorocarbons, Plastic, Silicons, Rubber Vol. 20, P. F. Collier, A Division of Newfield Publications, Inc.1996.
- [29] COULSON, S.H., Rubber Technology, Esso Research, S. A., Diegemen, Beligum, 1989.
- [30] KARATAŞ, A., Elastomer Malzemelerin Statik ve Dinamik Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2001..
- [31] ANDREW, G. D., TOBIAS, J.D. Additives for Improved Processing of Microcellular Polyurethane, Annual Technical Marketing Conferance, 1988.
- [32] Production of BR - Polybutadiene Rubber, Qenos Chemistry Resource, December, 2001.
- [33] Polyurethane, Chemical Fact Sheet, Orica Limited, November,1992.
- [34] PRAT, R., Plastic and Rubber-Industry Overview, International Institute of Synthetic Rubber Producers, Houston, 1993.
- [35] ARIKAN, A., Termoplastik Elastomerler, PAGEV Plastik Dergisi, Ekim, 2003.
- [36] DIPINO, M. A., A Practical Approach to Matching Fluorosilicone Compound Technology to Fabriacation Processes and Equipment, Dow Corning Corporotion Aplication Enginerring and Technical Service, May, 2001.
- [37] MARECHA, E., Creation and Development of Thermoplastic Elastomers, and Their Position Among Organic Materials, England, 2001.
- [38] LINHAM, M., Reaction Moulded Polyurethane, Module 32, London, 2001.
- [39] HERTZ, D., L., FARINELLA, A.,C., Shore A Durometer and Engineering Properties, New York Rubber Group, September, 1998.
- [40] AKÇAKALE, N., KOÇ, Y., PVC Ayakkabı Tabanları, Plastik ve Ambalaj Teknolojisi, İstanbul, Mayıs, 2005.

- [41] DANILE, L., HERTZ, J., Elastomers in Automotive Fuels, Oils and Fluids at High Temperatures, International Congress and Exposition, U.S.A, 1993.
- [42] DANILE, L., HERTZ, J., Elastomers and Aging, Selas Eastern, Inc. U.S.A., 1998.
- [43] SMITH, K., C., BHAWANI, S., HNBR and Long Term Serviceability in Modern Automotive Lubricants, Part 2, Presented at the 152th Fall Technical Meeting of the Rubber Division American Chemical Society, Ohio, 1997.
- [44] HERTZ, D., L., BUSSEM, H., Fluoroelastomers and Modern Engine Fluids, Rubber Division American Chemical Society, Texas, 2000.
- [45] HERTZ, D., L., Theory of Rubber Compounding, Energy Rubbers Group Education Symposium, September, 1991.
- [46] HERTZ, D., L., BUSSEM, H., Nitrile Rubber Past, Present and Future, Rubber Division American Chemical Society, Pennsylvania, 1997.
- [47] HERTZ, D., FRINELLA, A., HERTZ, D., Polymers, Energy Rubber Group Education Program, 2001.
- [48] DANIEL, L., HERTZ, D., An Analysis of Rubber Under Strain From an Engineering Perspective, U.S.A., 1999.
- [49] DANIEL, L., HERTZ, D., Theory and Practices of Vulcanization, Seals Eastern Inc. U.S.A., 2000.
- [50] Adhesion Promotion Using Maleated Liquid Polybutadiene Resins in Rubber Compounds, Sartomer Company Inc., Pennsylvania, USA, 2001.
- [51] Enhancement of the Properties and Dispersion of Chopped Aramid Fiber Loaded Rubber Compositions with Application of Maleinized Low Molecular Weight Polybutadienes, Sartomer Company Inc., Pennsylvania, USA, 2000.
- [52] BAIRD, G., B., COLLIAS, D., I., Polymer Processing Principles and Design, USA, 1998
- [53] FERRER, G.G., SANCHEZ, M. S., SANCEZ, E.V., COLOMER, F.R., Blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer and isotactic polypropylene: morphology and thermomechanical properties, Polymer International, 2000.
- [54] ANDREW, D.G., TOBIAS, J.D., Additives for Improved processing of Microcellular Polyurethane Shoe Sole Systems, Air Products and Chemicals Inc., 2001.

- [55] SANCHES, E.V., GOMEZ, J. L., PRADAS, M. M., Morphology and thermomechanical properties of blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with polystyrene and syndiotactic polybutadiene homopolymers, *European Polymer Journal*, 36, 2000.
- [56] LOPEZ, J.I.T., SANCHES,E.V.,PALACIOS, M, J,E., Morphology and thermomechanical properties of blends of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with copoly(ethylene/vinyl acetate), *Plastics, Rubber and Composites and Applications*, Vol., 25, 1996.
- [57] LOPEZ, J.I.T., SANCHES,E.V.,PALACIOS, M, J,E., RIBELLES, J.L.G., Thermomechanical properties of block-copoly (styrene/butadiene/styrene) blends with copoly (ethylene/vinyl acetate) crosslinked with peroxides, *Plastics, Rubber and Composites and Applications*, Vol., 26, 1997.
- [58] Successful Mixing with Cariflex Rubbers., Shell Chemicals, January, 1979.
- [59] LLOYD, D.G., Additives in Rubber Processing, *Ruber Developments Incorporating Nr, Technology*, Vol. 43, 1990.
- [60] *Comprehensive Polymer Science*, Volum 6, Polymer Reactions, Pergamon Pres U.S.A, 1989.
- [61] PROBST, N., BEROTE,G., Carbon Black Dispersion and Mixing Cycle, *Elastomers Technical Magazine for the Plastics and Rubber Industry*, November, Milano, Italy, 1991.
- [62] Quality and Versatility, *Elastomers Technical Magazine for the Plastics and Rubber Industry*, November, Milano, Italy, 1990.
- [63] HELLENDORRN, R., High Resistant a EPDM Compounds, Akro Chemicals, Holland, 1998.
- [64] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, a Willey Interscience Publication, Volume 16, U.S.A., 1989.
- [65] Oil Resistant Rubbers, Polysar International Sa., Route de Beaumont 10 CH- 1701, Fribourg, 1998.
- [66] *Comprehensive Polymer Science*, Volum 7, Specialty Polymers and Polymer Processing, Pergamon Pres U.S.A, 1989.
- [67] Santoprene Rubber Physical Properties Guide, Advanced Elastomer Systems, England, 1997.
- [68] ERTEM, B., ŞEN, C., Lastik Malzemeler Üzerinde Yapılan Testler, Otomarsan, İstanbul, 1984.

- [69] <http://www.maden.org.tr.>, 2007
- [70] USTA, A., Kişisel Görüşme, Balay Kauçuk, Topkapı, İstanbul, 2007.
- [71] AKGÜNEŞ, A., Kişisel Görüşme, Fatih Ökçe, İstanbul, 2007.
- [72] BALKIR, G., Kişisel Görüşme, Ekip Ayakkabı, İstanbul, 2007.
- [73] ŞENÖZ, D., Kişisel Görüşme, Dema Ayakkabı, İstanbul, 2007.
- [74] Özel Tip Astarlı Er Botu Teknik Şartnameesi, Şartname No: TEK. H. 08–37 Ç, T. C Milli Savunma Bakanlığı Teknik Hizmetler Daire Başkanlığı, Aralık, 2006.
- [75] KIZITAŞ, Ü., Lastik Üretiminde Katkı Elemanlarının Özelliklere Etkisi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1999.
- [76] ŞAHİN, Y., M., Scrap Rubber Recycling in Nitrile Rubber Composites, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2001.
- [77] MEVLAT, A., Hybrid Reinforcement Systems in Natural Rubber Composites, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2000.
- [78] SÜPÜRENEL, S., Kauçuk Katkı Maddelerinin ve Kükürtlü Vulkanizasyon Sistemlerinin Ürün Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şubat, 1996.
- [79] DOĞAN, Y., Polibutadien ve Poliizopren Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özellikleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1996.
- [80] SOYLU, H., Kauçuk İşenmesinde Perlit Kullanımının Kauçuk Özelliklerine Etkisi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 1999.
- [81] SOBHY, M.,S.,EL-NASHAR, D.,E., MAZIAD, N., A., Cure Caracteistics and Phisicomechanical Properties of Calcium Carbonate Reinforcement Rubber Composites, Egypt Journal Sol, Vol. 2, Cairo, Egypt, 2003.
- [82] TS 5499 Kalıplanmış Lastikten Ayakkabı Tabanları ve Topukları, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara.

- [83] TS 4698- ISO 34-1 Lastik veya Termoplastik Kauçuklar- yırtılma Mukavemeti Tayini. Bölüm 1: Şerit, Açılı ve Ay Şeklinde Deney Parçaları ile, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1997.
- [84] TS 5501 Mikro Gözenekli Lastikten Levhalar, Ayakkabı Tabanları ve Topukları, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1988.
- [85] ÜÇLER, Y., Plastiklerde Kullanılan Dolgu ve Takviye Malzemeleri, Plastik ve Ambalaj Dergisi, Sayfa 109-115 Eylül, İstanbul, 2001.
- [86] DEMİRKIRAN, E., Termoplastiklerin Özelliklerine Dolgu Maddelerinin Etkileri, PAGEV Plastik Dergisi, Sayfa 98-104, Mart-Nisan, , İstanbul, 2004.
- [87] DEMİRKIRAN, E., Polimerlerde Dolgu Maddesi Olarak Kullanılan Silkat Bileşikleri, PAGEV Plastik Dergisi, Sayfa 156-162, Kasım-Aralık, İstanbul, 2005.
- [88] <http://www.metalurji.org.tr/dergi/>, 2007.
- [89] www.maden.org.tr/meslegimiz/, 2007.
- [90] www.camelyaf.com.tr/, 2007.
- [91] TS 4669, Lastikler ve Termoplastik Kauçuklar- Deneylerde Kullanılacak Deney Parçaları ve Mamul Boyutlarının Tayini, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1997.
- [92] TS 1490, ISO 471, Lastikler- Kondisyonlama ve Deneyler İçin Sıcaklıklar, Nemler ve Süreleri, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,2000.
- [93] TS 2946, Bot, Kışlık (Askeri Amaçla Kullanılan), Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1992.
- [94] TS EN ISO 20344, Kişisel Koruyucu Donanım-Ayakkabı için Deney Metotları, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,2005.
- [95] TS 2827, Vulkanize Kauçuklarda Yoğunluk Tayini, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1977.

- [96] TS 1324, Lastikler-Sertlik Tayini (30 ve 85 IRHD Sertlik Aralığı) Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara, 1986.
- [97] TS ISO EN 12803, Ayakkabılar-Dış Tabanlar İçin Deney Metotları-Kopma Mukavemeti ve Uzama, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara, 2003.
- [98] TS EN 12771 Ayakkabılar- Dış Tabanlar İçin Deney Metotları- Yırtılma Mukavemeti, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,2004.
- [99] TS EN 12770 Ayakkabılar- Dış Tabanlar İçin Deney Metotları- Aşınma Direnci, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,2004.
- [100] TS 11007 Lastikler-Döner Bir Bilindir Tambur Yardımıyla Aşınma Direnci Tayini, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1993.
- [101] TS 10731 Lastikler- Ayakkabı Taban ve Ökçeleri-Aşınma Direnci Tayini, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,1993.
- [102] FLEGLER. S. L., HECKMAN, J. W., KLOMPARENS, K. L., Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction, Oxford University Press, ISBN 0-19-510751-9, England, 1993
- [103] BEKTAŞ, M., Kauçuk, Beyaz Dolgular, Kauçuk Derneği İktisadi İşletmesi, Sayı 27, Sayfa 22-26, İstanbul, 2007.
- [104] BEKTAŞ, M., Kauçuk, Siyah Dolgular, Kauçuk Derneği İktisadi İşletmesi, Sayı 28 Sayfa 24-25, İstanbul, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Nürettin Akçakale, 14. 02. 1964 te Siirt'te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı.

1981 yılında Kartal Endüstri Meslek Lisesi Metalişleri Bölümünden mezun oldu. 1988 yılında Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metalurji bölümünü bitirdi.

1989 yılında Sakarya Anadolu Teknik, Teknik ve Endüstri Meslek Lisesinde Metalişleri öğretmeni olarak göreve başladı.

1993–1995 yılları arasında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metal eğitimi bölümünde yüksek lisans yaptı.

1999 yılında Sakarya'da yaşanan depremden dolayı zorunlu olarak Karasu Endüstri Meslek Lisesine tayin oldu.

Milli Eğitim Bakanlığı tarafından meslek liseleri metalişleri bölümlerinde temel ders kitabı olarak okutulan “Metalişleri Meslek Resim” ders kitabını yazdı.

2003-2005 yılları arasında AB-KOSGEB-TASEV ve Milli Eğitim Bakanlığının ortaklaşa düzenlediği Ayakkabıcılık Enstitüsü Eğitimcilerin Eğitimi programına katıldı. İstanbul TASEV Ayakkabı Anadolu Meslek Lisesinde bölüm şefi olarak çalışmaktadır.

Halen Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi bölümünde doktora öğrencisidir. Evli ve 4 çocuk sahibidir.