

ELASTOMER TEKNOLOJİSİ

Elastikiyet, yük etkisinde şeklini (boyutlarını) değiştirmiş olan herhangi bir malzemenin, yük kaldırıldığında ilk şekline dönme yeteneğinin bir ölçüsüdür. *Tam elastik* malzemeler kuvvet kaldırıldığında ilk boyutlarına dönerler ve elastikiyetleri %100'dür. Boyu 100 cm olan bir kauçuk parçası 110 cm'ye uzatılıp bırakıldığında, boyu 105 cm'de kalır ise elastikiyeti %50, 102 cm'de kalır ise elastikiyeti %80 olacaktır.

Bazı polimerler yapısal özellikleri gereği yüksek elastikiyet gösterebilmektedir. Doğal kauçuk bunlardan birisidir ve insanların yararlandığı ilk elastikiyeti yüksek polimerdir. Endüstriyel amaçlı üretimi yapılan ilk sentetik kauçuk ise 1931'de üretilen neoprendir (polikloropen). Polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak özellikle 1950'lerden sonra farklı sentetik kauçuklar geliştirilmiş ve kullanıma sunulmuştur. Üstün özellikleri nedeniyle doğal kauçuk günümüzde de değerini korumaktadır ve dünya elastomer tüketimindeki payı %30 düzeyindedir.

Kauçuk adlandırması doğal kauçuk için yapılsa da, sentetik kauçukların geliştirilmesinden sonra yüksek oranda tersinir uzayabilen tüm polimerler için kullanılan bir kavram haline gelmiştir. Kauçuksal özellikler taşıyan polimerlere ayrıca *elastomerler* denir.

Elastomerlerin tüketildiği en önemli alan, araç iç ve dış lastiklerinin yapımıdır. Toplam elastomerlerin yaklaşık %85'i bu alanda tüketilir. Kauçuklardan ayrıca; ayakkabı, terlik, profil, teknik parçalar, conta, keçe, hortum, taşıyıcı band vb çok farklı ürünler yapılır.

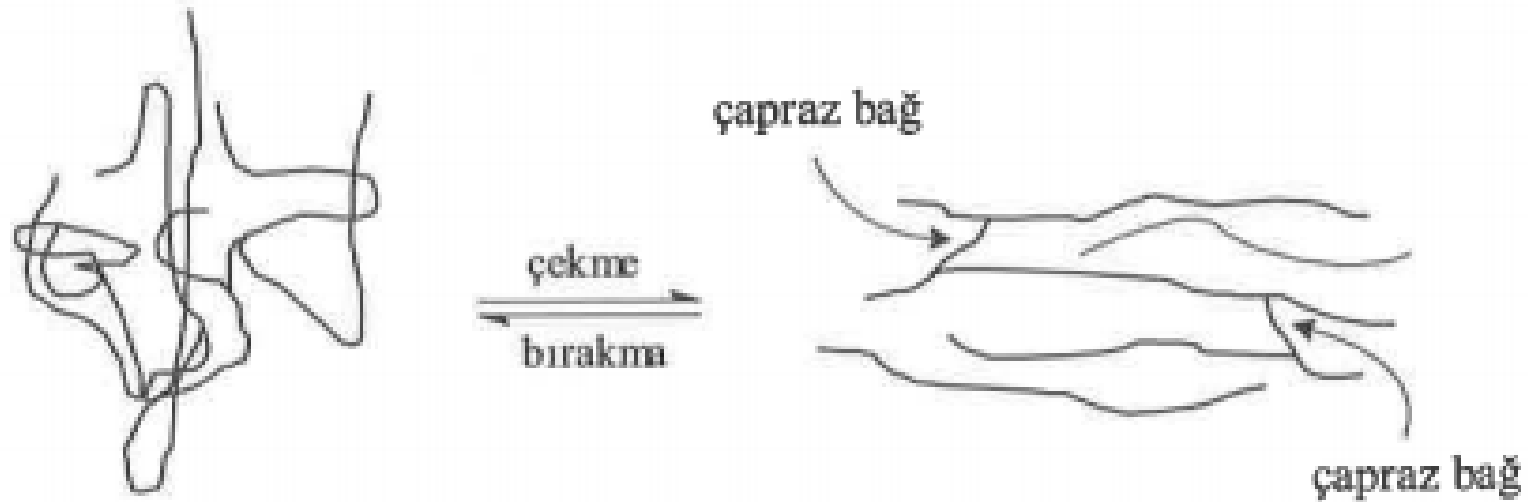
Kauçuksal davranış gösterebilen polimerler aşağıda sıralanan temel özellikleri taşırlar.

- camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bulunma
- ana zincir üzerindeki bağlar etrafında dönme kolaylığı (esnek zincirler)
- kolay kristallenmeme
- yüksek gerilimlerde plastik deformasyona dayanım (az oranda çapraz bağ karşılar)

Bu özelliklerden sonuncusu, doğal kauçuk ile birlikte poliizopren, polibütadien, poliizobütillen, poliklorpren vb sentetik polimerlere, çapraz bağlanma işlemi uygulanarak kazandırılır. Elastomerlerdeki çapraz bağ düzeyi termosetlerdeki kadar (ağ-yapı) yoğun değildir. Az orandaki çapraz bağ, polimer zincirlerinin üzerlerine yapılan yüklemelerde birbirlerinden ayrılmalarını engelleyerek kalıcı deformasyonu önler (Şekil 9.1).

9.1 VULKANİZASYON

Doğal kauçuk, kauçuk ağacından elde edildiği haliyle mekanik özellikleri yetersiz, sıcaklık değişimlerine duyarlı (sıcaklığa bağlı yapışkan ya da sert olabilir), termoplastik davranışta ve çözünebilen bir polimerdir.



Şekil 9.1 Elastomer zincirlerinin çekme kuvveti uygulanması ve kaldırılmasıyla aldıkları şekiller. Düşük orandaki çapraz bağ zincirlerin birbirleri üzerinden kaymalarını önler.

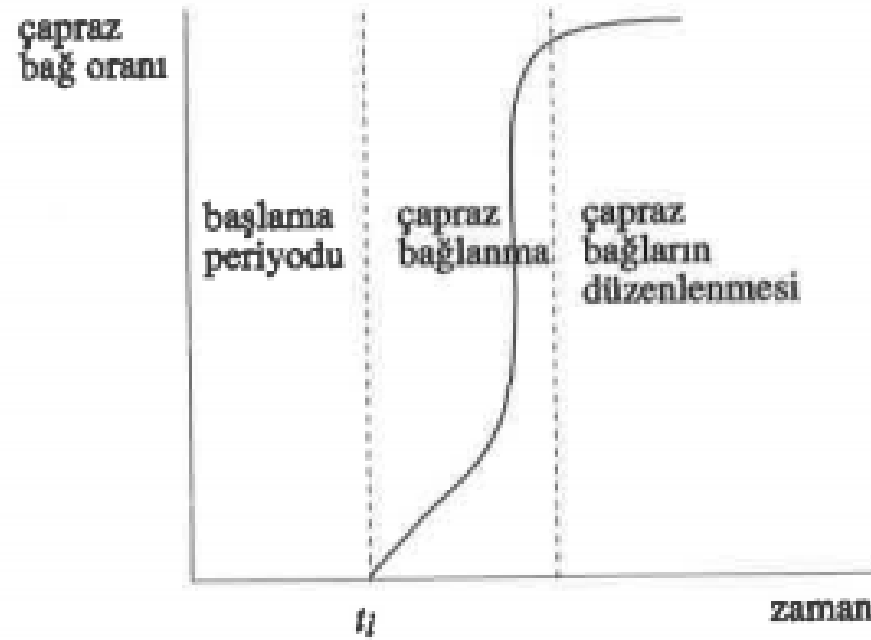
Doğal kauçuğun ilk vulkanizasyonu 1839 da Charles Goodyear tarafından kükürtle (çapraz bağlayıcı, sertleştirici) gerçekleştirilmiştir (*kükürt vulkanizasyonu*). Daha sonraları kükürt yerine S_2Cl_2 kullanılarak oda sıcaklığında vulkanizasyon (*soğuk vulkanizasyon*) yapılmıştır. Kükürt vulkanizasyonunda, kauçuk içerisine kütlece %1-3 dolayında kükürt katılır ve diğer katkı maddeleri de karıştırılarak karışım 150 °C dolayında ısıtılır (*sıcak vulkanizasyon*).

Vulkanizasyon kauçuğun istenmeyen özelliklerini giderir ve sonuç olarak vulkanizasyon sonucu;

- yapışkan olmayan
- mekanik özellikleri gelişmiş
- geniş bir sıcaklık aralığında yüksek elastikiyet gösterebilen
- ısıtıldığında fazla yumuşamayan
- çözücülerde çözünmeyen (şişebilir)
- sertliği artmış

kauçuk (*vulkanize kauçuk*) elde edilir.

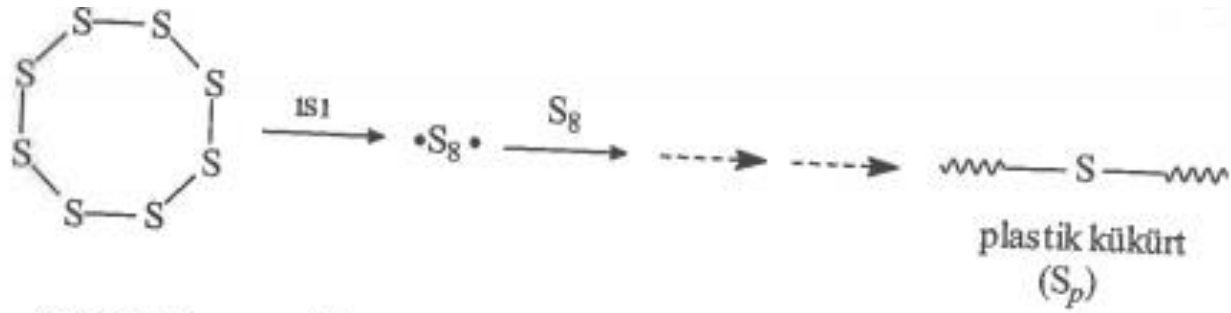
Vulkanizasyonda kullanılacak çapraz bağlayıcının (sertleştirici) miktarı ayarlanarak yumuşak-sert arası polimerler hazırlanabilir. Örneğin doğal kauçuğun vulkanizasyonu; kütlece %1-3 dolayında kükürtle yapıldığında elastomer özelliğinde, on kat fazla kükürtle yapıldığında üretildiği yıllarda bilardo topu vb ürünlerin yapımında kullanılan ve ebonit olarak bilinen sert, ağ-yapılı termoset polimer elde edilir. Bu davranış, kauçuk özellikleri taşıyan ve çapraz bağlanmaya yatkın diğer tüm polimerler için geçerlidir



Şekil 9.2 Vulkanizasyon işleminin aşamaları

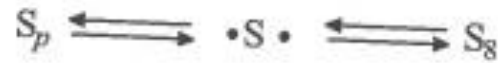
Kauçuğun vulkanizasyonu kükürt dışında; selenyum, S_2Cl_2 , nitro türevleri, peroksitler, hidroperoksitler, diazotürevleri, organometalik bileşikler, oksitler vb çapraz bağlayıcılarla yapılabilir. Çapraz bağlayıcıların etkinlikleri kauçuk türüne göre değişir. Kükürt; doğal kauçuk, polibütadien, bütadien-stiren kopolimeri için iyi bir çapraz bağlayıcı olmasına karşın, buna karşın polikloropenin çapraz bağlanmasına uygun değildir. Vulkanizasyon kükürtle yapılan çapraz bağlanma işlemine verilen özel bir ad olmakla birlikte, uygulamada başka çapraz bağlayıcıların kullanıldığı sistemlere de vulkanizasyon denilmektedir.

Vulkanizasyon işleminde ayrıca hızlandırıcı, aktivatör ve geciktirici adları verilen kimyasallardan yararlanılır. Hızlandırıcılar çapraz bağlanma tepkimelerinin hızını artıran, aktivatörler hızlandırıcıların etkinliklerini ilerleten maddelerdir. Geciktirici denilen kimyasallar ise sertleştirici karıştırılmış kauçuklarda kullanılır ve kauçuk içerisinde işlenme anına kadar ilerleyebilecek çapraz bağlanma tepkimelerini engeller. İçlerine geciktirici katılmış elastomerlerin vulkanizasyonu, başlama periyodu denilen bir süre geçtikten sonra başlar.

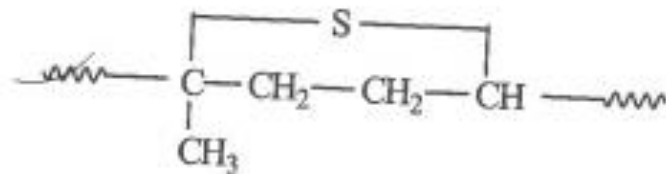
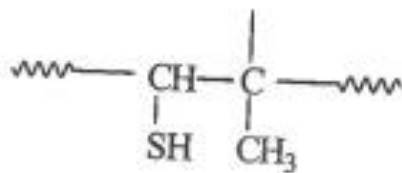


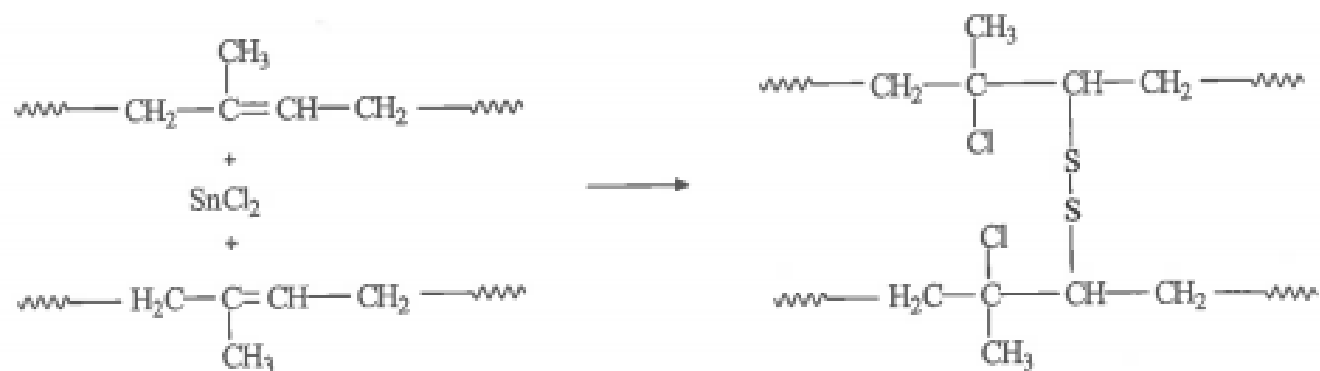
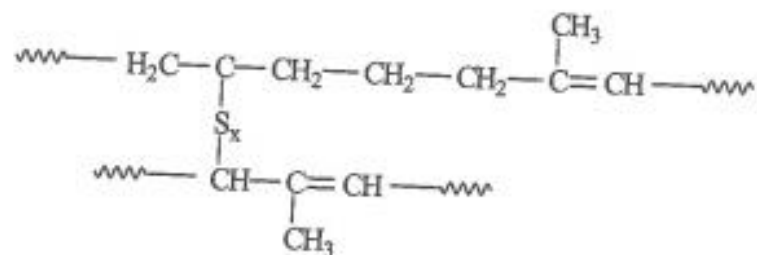
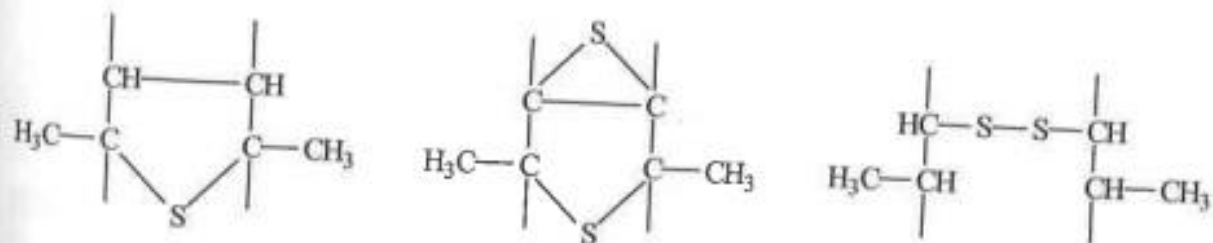
Vulkanizasyon işleminden önce kauçuk içerisine karıştırılarak kükürt ve diğer katkı maddeleri homojen şekilde dağıtılır. Vulkanizasyondan sonra sıcak kauçuk parçalar soğutulduğunda kükürtün çözünürlüğü azalır ve çözünmeyen fazla kükürt parça yüzeyine doğru difüze olur. *Kükürt sızması* adı verilen bu olay, kauçuk parçaların yüzeylerini yapışkanlaştırarak birbirlerine yapışmasına neden olur.

Plastik kükürt (S_p) kullanıldığında (kauçukta çözünmez), S_p nin S_8 e parçalanma sıcaklığına kadar kükürt sızması sorunu ile karşılaşmaz. Aşağıda S_p nin S_8 e tersinir değişimi görülmektedir.



Kükürt molekülü, polimer zincirlerinde bulunan çift bağlara karşı aktif bir kimyasaldır. Vulkanizasyon sırasında doğal kauçuğun ana zincirleri üzerindeki çift bağlar kükürt ile etkileşerek,





hızlandırıcılar

Kauçuğun vulkanizasyonunda kullanılan ilk kimyasal madde kükürttür. Vulkanizasyon karışımına katılan ikinci kimyasal ise çinko oksit olmuştur (aktive edici). Çinko oksit vulkanizasyon tepkimelerini hızlandırarak, pişirme zamanını azaltır. Daha sonraları kükürt, çinko oksit ile birlikte vulkanizasyonu hızlandırıcı etki yapan anilinden yararlanılmış ancak anilinin zararlı etkileri nedeniyle merkaptobenzotiyooazol (MBT) hızlandırıcısına geçilmiştir. Merkaptobenzotiyooazol günümüzde de yaygın kullanılan hızlandırıcı özelliğini korumaktadır. Diğer organik hızlandırıcılar arasında,

hekzametilen tetramin (HMTA)	etilien anilin (EA)
difenil guanidin (DPG)	trifenil guanidin (TPG)
merkaptobenzotiyooazol (MBT)	2,4-dinitrofenil-merkaptotiyooazol (DMB)
N-sikloheksilbenzotiyolsulfenamid (CBS)	N-oksidietilbenzotiyoozilsulfenamid (NOBS)
ditiyokarbamatlar (SDC)	çinkoizopropilksantat (ZIX)

kimyasalları sayılabilir. Hızlandırıcılar vulkanizasyon tepkimelerini yavaş, orta veya yüksek düzeyde hızlandırabilirler, genel etkileri ise aşağıdaki gibidir.

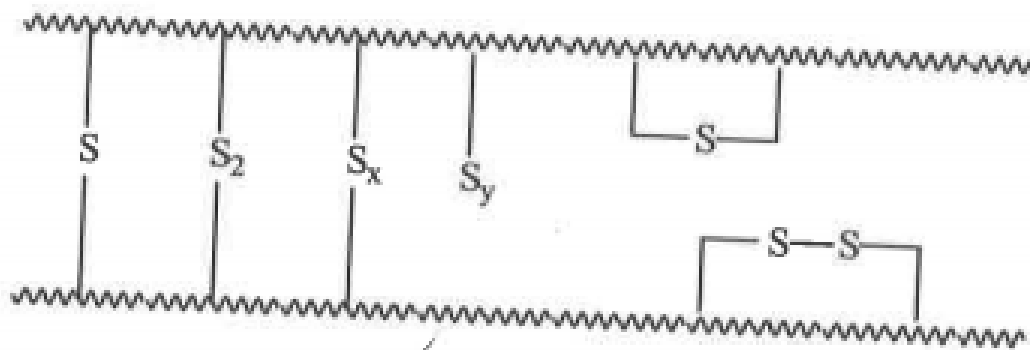
- kükürt miktarını azaltırlar (kükürt kauçuğun yaşlanmasını hızlandırır)
- vulkanizasyon süresini kısaltırlar
- kauçuğun mekanik özelliklerini geliştirirler
- kauçuğun işlenmesini kolaylaştırırlar

aktif ediciler

Aktive ediciler, hızlandırıcıların etkisini artıran maddelerdir. Kauçuğun vulkanizasyonunda ikinci kimyasal olarak kullanılan çinko oksit aynı zamanda ilk aktive edicidir. Hızlandırıcı-aktif edici çifti, vulkanizasyon zamanını kısaltırken, vulkanizasyon sıcaklığını düşürür. Vulkanizasyon sıcaklığının düşmesi kauçuğun bozulmasını azaltarak mekanik özelliklerindeki zayıflamayı engeller. Aşağıda bazı aktive ediciler verilmiştir.

- çinko oksit (ZnO) (en yaygın kullanılan)
- magnezyum oksit (MgO) (daha çok neopren türü elastomerlerde kullanılır)
- yağ asitleri (stearik asit, oleik asit vb, kauçuk içerisinde ZnO dağılımını da iyileştirirler)

Kükürt, hızlandırıcı ve aktive edicilerle birlikte yapılan vulkanizasyonda elde edilen vulkanize kauçuğun olası yapısı aşağıdaki gibidir.



çapraz bağlı doğal kauçuk

dolgu maddeleri

karbon siyahı

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

Karbon siyahı, yüksek sıcaklıklarda bozunma ile elde edilen hidrokarbon buharındaki elementel karbonun bir yüzey üzerinde toplanması ile üretilir. Üretim tekniğine bağlı olarak aşağıda verilen dört farklı karbon siyahı tanımlanır.

- *fırın siyahı*: petrol rafinerilerindeki aromatik atıkların 1200-1700 °C arası sıcaklıklarda aşırı hava ile yakılmasıyla üretilirler, beslemenin bir kısmı

yanarken çoğu karbon ve hidrojene parçalanır, fırın siyahı asidiktir ve kauçukların vulkanizasyonunu yavaşlatır

- *kanal siyahı*: doğal gazın kısmi yanmasıyla üretilir, kauçuklarda en fazla kullanılan karbon siyahıdır, pahalıdır
- *ısı siyahı*: doğal gazın havasız ortamda 1300 °C dolayında ısı parçalanması ile üretilir, iri taneciklidir, kauçukları takviye açısından zayıftır
- *asetilen siyahı*: asetilenden elde edilir ve iletken polimerler hazırlamada kullanılır

Çizelge 9.1 Fırın, kanal ve ısı siyahlarının element bileşimi.

	karbon	oksijen	hidrojen	sülfür
kanal siyahı	96	3	0,5	0,1 den az
fırın siyahı	98	1	0,4	0,5-0,8
ısı siyahı	99	eser	0,4	0,05 den az

diğerleri

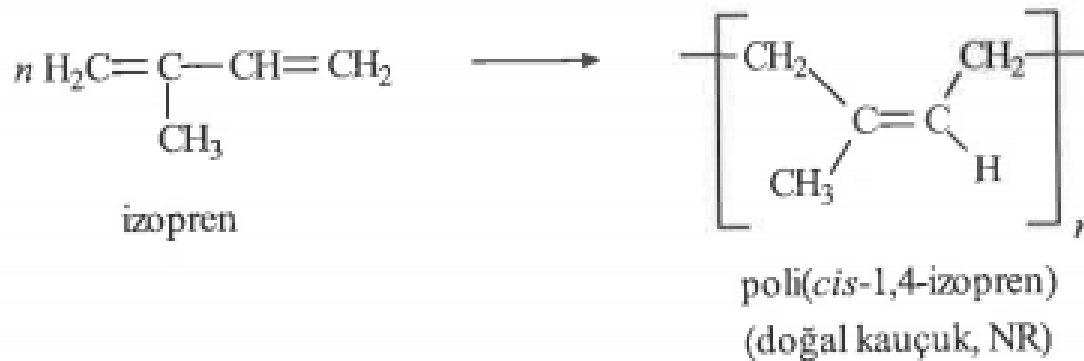
Kauçuklarda maliyeti düşürmek amacıyla alüminyum silikatlar, kalsiyum karbonat, silika, baryum sülfat vb dolgu maddeleri kullanılır. Alüminyum silikatlar ve kalsiyum karbonat bir dereceye kadar takviye etkisi de yapar.

Çizelge 9.2 Bazı önemli elastomerlerin adları, kısa gösterimleri ve polimerinin adı.

kısaltma	kauçuk adı	polimer
ABR	akrilat-bütadien kauçuğu	akrilat-bütadien kopolimeri
ACM	akrilat kauçuğu	etil akrilat veya diğer akrilatların bir monomerle kopolimeri
BIIR	bromobütil kauçuğu	bromlanmış izobütilen-izopren kopolimeri
BR	bütadien kauçuk	polibütadien
CIIR	klorobütil kauçuğu	klorlanmış izobütilen-izopren kopolimeri
CR	kloropren kauçuk veya neopren kauçuğu	poliklorpren
EPM	etilen-propilen kauçuğu	etilen-propilen kopolimeri
EVM	etilen-vinil asetat kauçuğu	etilen-vinil asetat kopolimeri
FPM	floroelastomerler	flor atomu içeren polimerler
HNBR	hidrojenlenmiş nitril kauçuğu	hidrojenlenmiş akrilonitril-bütadien kopolimeri
IIR	bütil kauçuk	izobütilen-izopren kopolimeri
IR	isopren kauçuk	poliizopren
NBR	nitril kauçuğu	akrilonitril-bütadien kopolimeri
NCR	akrilonitril-kloropren kauçuğu	akrilonitril-kloropren kopolimeri
NIR	akrilonitril-izopren kauçuğu	akrilonitril-izopren kopolimeri
NR	doğal kauçuk	poli(<i>cis</i> -izopren)
PDM	etilen-propilen-dien kauçuğu	etilen-propilen-dien terpolimeri
SBR	stiren-bütadien kauçuğu	stiren-bütadien kopolimeri
e-SBR	emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen SBR	
s-SBR	süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilen SBR	
SBS	stirenik blok kopolimer	stiren-bütadien-stiren triblok kopolimeri
SCR	stiren-kloropren kauçuğu	stiren-kloropren kopolimeri
SI	silikon kauçuğu	poli(dimetil siloksan)
SIR	stiren-izopren kauçuğu	stiren-izopren kopolimeri

9.2.1 DOĞAL KAÜÇUK (NR)

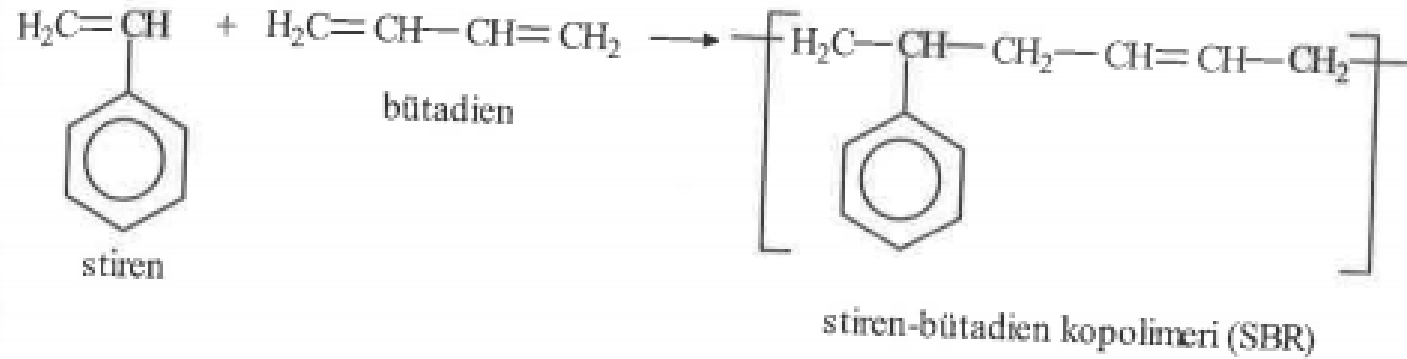
Doğal kauçuk poliizoprenin *cis*- izomeridir [*cis*-poliizopren, poli(*cis*-1,4-izopren), poli(*cis*-izopren)]. Bu nedenle doğal kauçuğun monomeri olan izoprenden çıkılarak sentetik yolla eldesi kuramsal olarak,



tepkimesiyle gösterilebilir. Poli(*cis*-izopren) yumuşak ve amorf yapıda iken, gutta percha ağacından elde edilen poliizoprenin *trans*- izomeri sert, kristalindir. Benzer şekilde *balata* olarak bilinen polimer, sert karakterli bir başka doğal *trans*-poliizoprendir.

9.2.2 STİREN-BÜTADİEN KAUÇUĞU (SBR)

SBR, stiren ve bütadienin rastgele kopolimeridir ve üretimi en fazla yapılan sentetik kauçuktur.



SBR zincirlerinde yer alan bütadienin yaklaşık yarısı *trans*-1,4 polibütadien izomeridir. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen SBR, e-SBR, süspansiyon polimerizasyonu ile elde edileni ise s-SBR şeklinde kısaltılır.

SBR nin sertliği, kopolimer zincirlerindeki stiren miktarına yakından bağlıdır. Kopolimerdeki stiren/bütadien oranı ayarlanarak farklı özelliklerde SBR hazırlanabilir. Stiren miktarı arttıkça polimerin sertliği artar, camsı geçiş sıcaklığı yükselir, çekme direnci iyileşir, aşınma direnci ise azalır. Araç lastiklerinin yola değen kısımlarında kullanılan SBR yumuşaktır ve içerisinde yaklaşık kütlece %25 dolayında stiren bulunur.

Taşıyıcı bant, paspas, ayakkabı tabanı ve topuğu, spor eşyaları, sakız, sünger, yapıştırıcı, hortum, yer döşemesi yapımı, kablo kılıflama, ambalajlama SBR nin diğer kullanım yerleridir.

9.2.3 BÜTADİEN KAUÇUĞU (BR)

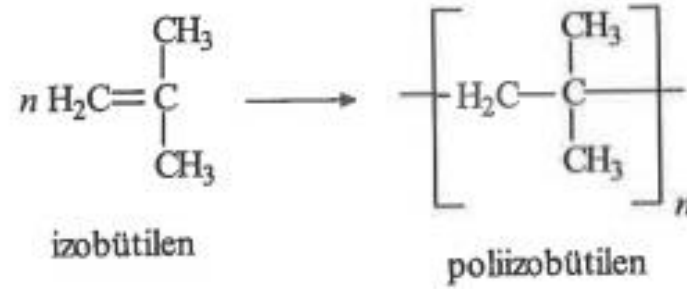
SBR den sonra üretimi en fazla yapılan sentetik kauçuk BR kauçuğudur ve bütadienin polimerizasyonu ile elde edilir (Şekil 2.10).

Yüksek oranda *trans*- birimler içeren polibütadien serttir ve kristal yapıdadır, 80°C dolayında erir. Polibütadienin *cis*-1,4 yapısı, iyi kauçuk özellikleri taşır. Günümüzde Zeigler-Natta katalizörleri kullanılarak %95 den fazla *cis*-1,4 birimleri içeren polibütadien hazırlanabilmektedir. Alkillityum bileşiklerinin kullanıldığı anyonik polimerizasyonda ise, *cis*- ve *trans*- birimlerinin karışımı elde edilir. BR kısaltması genelde *cis*-1,4 polibütadien için yapılan kısaltmadır.

BR nin yaklaşık %70 i araç lastiklerinin yan ve dış yüzeylerinin yapımında kullanılmaktadır. Camısı geçiş sıcaklığı düşüktür (-90°C), aşınma direnci yüksektir. Düşük camısı geçiş sıcaklığı nedeniyle daha çok doğal kauçuk, SBR gibi diğer kauçuklarla karıştırılır. BR ayrıca, polistiren içerisine vurma direncini artırmak amacıyla katılır.

9.2.4 BÜTİL KAÜÇUĞU (IIR)

İzobütilen kauçuk yapımına uygun bir başka monomerdır ve izobütilenin polimerizasyonu ile elastomer özellikleri taşıyan poliizobütilen elde edilir.

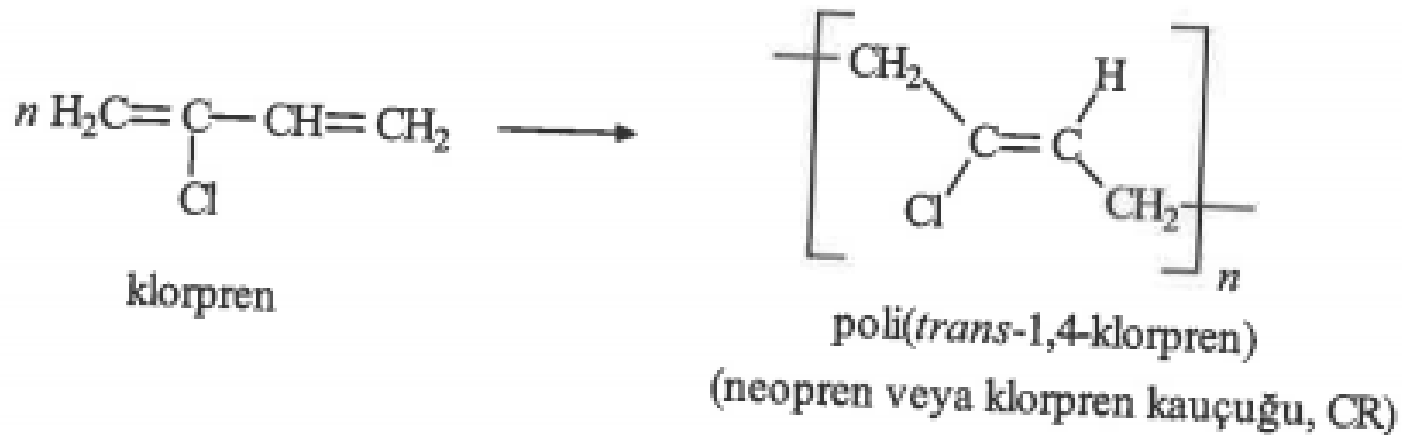


Poliizobütilenin (PIB) iki önemli özelliği, düşük gaz geçirgenliği ve yüksek enerji absorpsiyonudur. Polimer zincirlerinde çift bağ bulunmadığı için geleneksel yöntemlerle çapraz bağ oluşturulamaz. Bu nedenle izobütilenin, %0,5-3 oranında izoprenle kopolimeri hazırlanarak vulkanizasyona uygun polimer elde edilir. Bütıl kauçuğı adlandırması, poliizobütilenin homopolimeri (PIB) için değil, izobütilen-izopren kopolimeri için kullanılır ve IIR kısaltmasıyla gösterilir.

IIR özellikle araçlarda iç lastik ve lastik iç astarı yapımında kullanılır. Diğer elastomerlerle karışmaya yatkın değildir ve yapışma özelliği zayıftır. Sözü edilen özelliklerin daha iyi olduğu, kısmen klorlanmış bütıl (klorobütıl kauçuğı, CIIR) ve bromlanmış bütıl (bromobütıl kauçuğı, BIIR) kauçukları 1950-60 döneminde üreilmeye başlanmıştır. Halojenli bütıl kauçukları ayrıca, ozona dirençlidirler, gaz geçirgenlikleri düşüktür, titreşimlere dayanımları iyidir. İlaç şişelerinde tıkaç olarak ve binalarda yalıtım amaçlı kullanılırlar, titreşim etkisinde kalan mekanik parçalar ve hortumlar yapılır.

9.2.5 NEOPREN KAUCUĞU (KLORPREN KAUCUĞU) (CR)

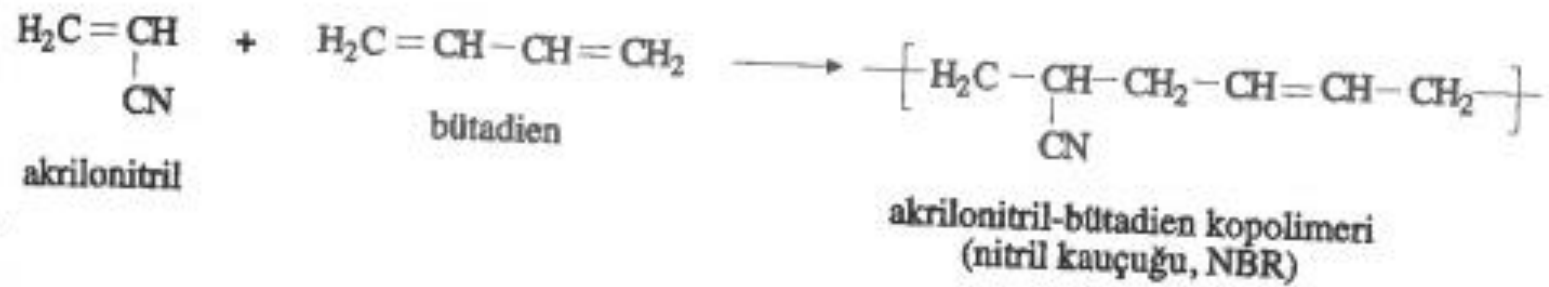
Klorprenin (2-kloro-1,3-bütadien) polimerizasyonu ile üretilen polikloropren (CR), ilk sentetik kauçuktur. Neopren ticari adı ile bilinir. Ticari polikloroprende ağırlıklı olarak *trans*- birimler bulunur ve polimerin %90 ını oluşturur.



Toplam CR nin yaklaşık %50 si araç lastiklerinin yapımında, %50 si ise çözücü veya su bazlı yapıştırıcı üretiminde kullanılmaktadır. CR den ayrıca, taşıyıcı bantlar, kayışlar, eldiven, kalıplanmış parçalar yapılır, kablolar kılıflanır.

9.2.6 NİTRİL KAÜÇUĞU (NBR)

Nitril kauçuğu, akrilonitril ve bütadienin kopolimeridir.

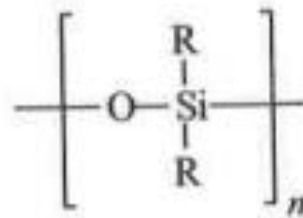


Polimer akrilonitril birimlerindeki polar nitril gruplarından dolayı yağlara ve çözücülere karşı dirençlidir. Kauçuk içerisindeki akrilonitril oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarla kullanılabilen elastomerler hazırlanabilir. Otomobil endüstrisinde yakıt ve yağ hortumları, conta yapımında, sıvı sızdırmazlığı ile ilgili yerlerde kullanılır. Endüstride hidrolik yağ hortumları, taşıyıcı bantlar, yazıcı ruloları, conta türü malzemeler yapılır.

Nitril gruplarının sayısı arttıkça NBR nin yağ ve çözücülere karşı direnci, aşınma direnci, diğer polimerlerle karışma özelliği, gaz geçirgenliği artar, aynı zamanda kopma dayanımı ve camsı geçiş sıcaklığı yükselir.

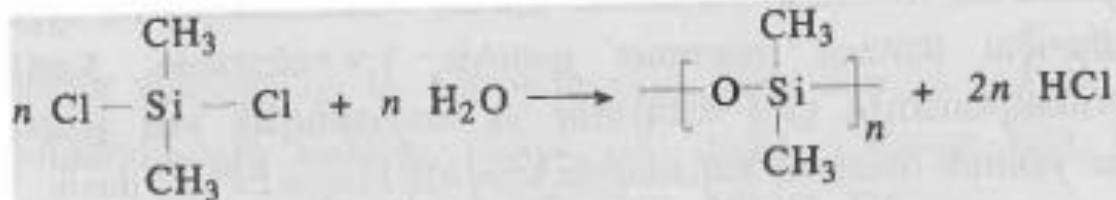
9.2.10 SİLİKON KAÇUĞU (SI)

Silikon polimerleri (silisyum polimerleri) ana zinciri üzerinde silisyum (silikon) ve oksijen atomlarının ard arda yinelendiği polimerlerdir.



silikon polimeri

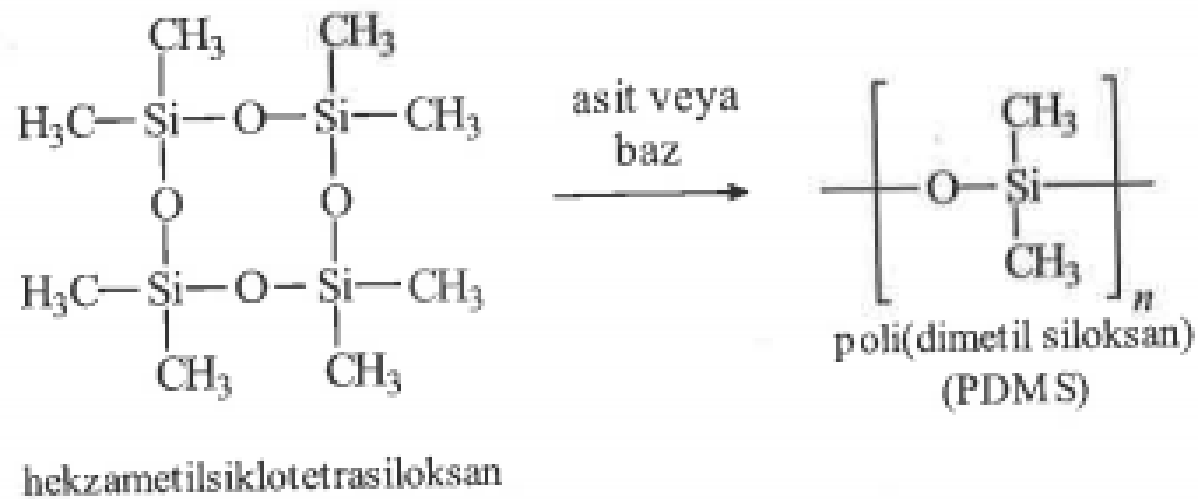
Polisilikonlar, dimetildiklorsilan gibi diklorsilanların polimerizasyonu ile hazırlanabilir.



dimetildiklorsilan

poli(dimetil siloksan)

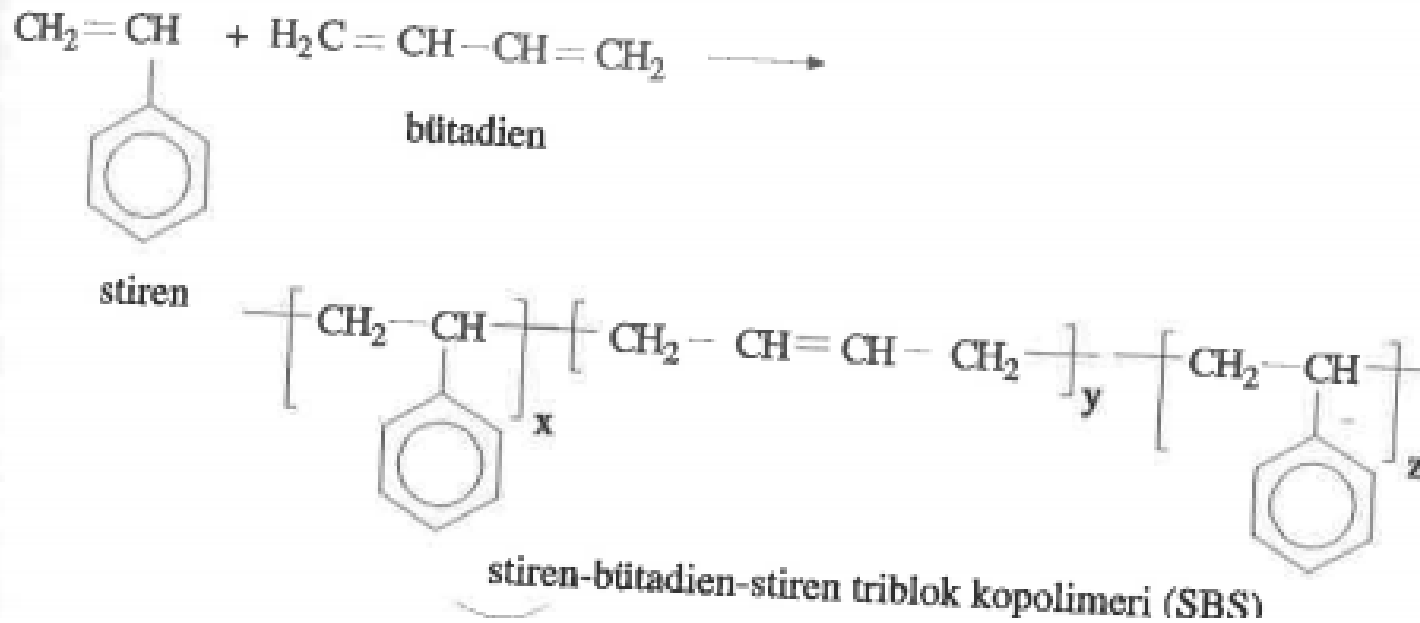
Ancak bu yöntemle yüksek mol kütleli polimerler yerine siklik yapıda trimer, tetramer vb ürünler elde edilir. Elastomer olarak kullanılabilecek yüksek mol kütleli silikon polimerleri, siklik yapıda monomerlerin halka-açılması polimerizasyonuyla hazırlanırlar. Örneğin önemli silikon polimerlerinden birisi olan poli(dimetil siloksan) (PDMS), dimetildiklorsilanın hidroliziyle elde edilen halkalı yapıdaki hekzametilsiklotetrasiloksandaki çıkılarak sentezlenir.

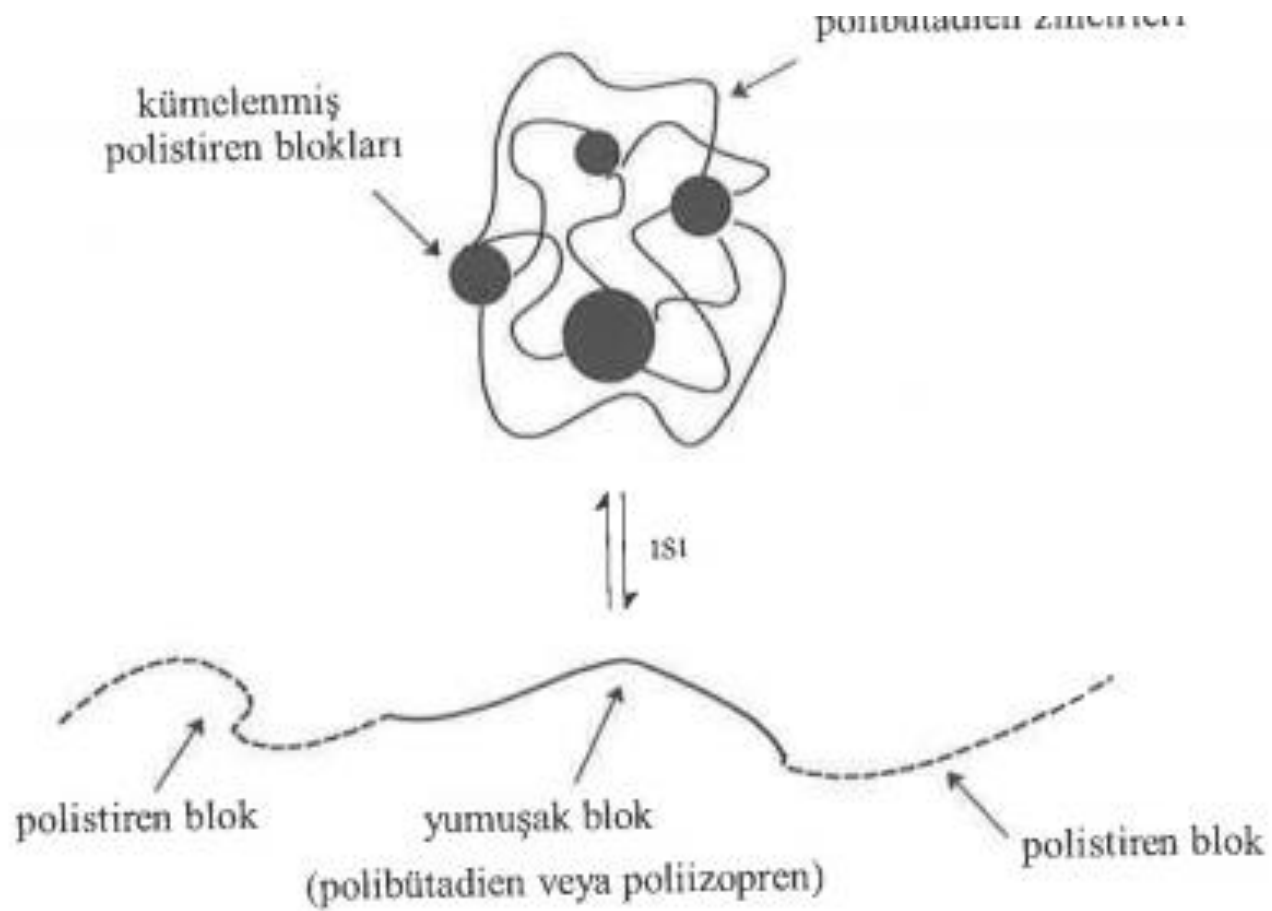


9.2.11 STİRENİK BLOK KOPOLİMER (SBC)

SBC, en fazla üretimi yapılan termoplastik elastomerdır (plastomer, elastoplastik). SBC polimerleri kauçuk özellikleri taşıması yanında, termoplastiklere uygulanan yöntemlerle şekillendirilebilirler. Yapısında en az üç blok yer alır. Zincir ortasında yumuşak, elastomerik özellik taşıyan bir parça (polibütadien, poliizopren gibi), zincirin iki tarafında ise sert polistiren kısımlar bulunur.

Stiren ve bütadienin anyonik polimerizasyonu ile sentezlenen stiren-bütadien-stiren blok kopolimeri (SBS) en yaygın kullanılan SBC polimeridir.



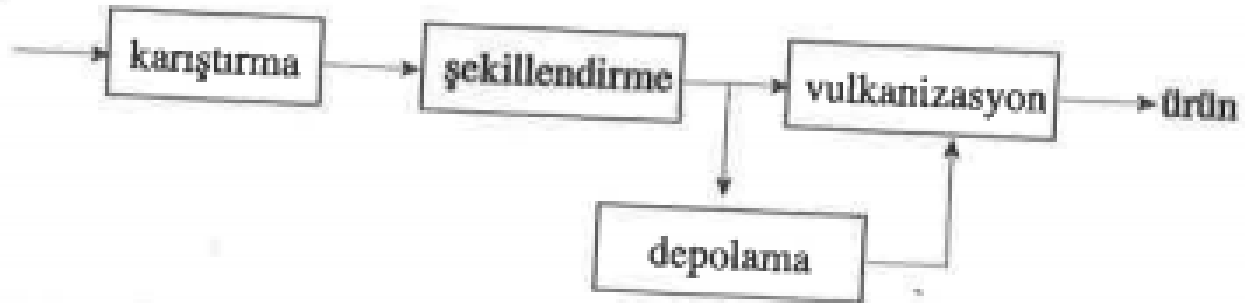


Şekil 9.3 Stiren-bütadien-stiren (SBS) kopolimerinde kümeleşen polistiren blokları polibütadien zincirleri için tersinir çapraz bağ görevi yapar.

9.3 ELASTOMERLERİN İŞLENMESİ

Elastomerler içlerine önemli miktarlarda (kütlece %50 ye ulaşabilir) çapraz bağlayıcı, dolgu maddesi, boya, hızlandırıcı, antioksidant vb katkı maddeleri ile karıştırılarak kalıplanmaya hazırlanırlar. Karışımındaki bileşenlerin oranlarının ayarlanması kauçuk işlemede önemli bir aşamadır. Ayrıca, katkıların polimer içerisinde homojen dağılımının sağlanması için yoğun bir karıştırma işlemi uygulanır. Bu nedenle elastomerlerin şekillendirilmesi; *karışım hazırlama*, *şekillendirme* ve *vulkanizasyon* adları verilen üç aşamada incelenir (Şekil 9.4). Vulkanizasyon ve şekillendirme genelde aynı anda gerçekleştirilen adımlardır.

elastomer
çapraz bağlayıcı
dolgu maddesi
antioksidant
boya
hızlandırıcı
vd.



Şekil 9.4 Elastomerin şekillendirilmesinde izlenen genel adımlar.

Elastomer özellik gösterebilen polimerler şekillendirilmeden önce termoplastik yapıdadırlar (termoplastik olarak gruplanmazlar) ve zincirler arasında kovalent karakterli çapraz bağlar yoktur. Belli derecede elastik davranış gösterebilmelerinin nedeni, zincirler arasındaki ikincil etkileşimler ve zincir dolaşmaları gibi fiziksel etkileşimlerdir. Özellikle yüksek mol kütlesi (uzun zincirler) zincirler arası dolaşmaları artırır ve bu dolaşmalar zayıf çapraz bağ etkisi yaparak termoplastik polimere belli düzeyde elastikiyet kazandırır. Doğal kauçukta uzun zincirler, poliüretanlarda hidrojen bağları, polikloropren ve plastikleştirilmiş poli(vinil klorür)de kristal bölgeler, sözü edilen polimerlerin elastomer davranışından sorumludur. Elastomerlerin şekillendirilmesinin ilk aşamasında ısı ve mekanik etkilerle zincirler arasındaki zayıf etkileşimler kırılır ve daha sonra polimer zincirleri arasında yeni kovalent karakterli kimyasal çapraz bağlar oluşturulur.

Elastomerler, önceki bölümlerde değinilen termoplastik ve termoset polimerlerin şekillendirilmelerine benzer tekniklerle şekillendirilebilirler. Bu bölümde sıkça kullanılan,

- merdaneleme
- sıkıştırarak kalıplama
- transfer kalıplama
- enjeksiyon
- ekstruzyon

kalıplama yöntemleri incelenecektir.

Sıkıştırarak kalıplama, transfer kalıplama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri genelde parça halindeki elastomer ürünlerin yapımına uygundur. Her üç yöntemde de, elastomer kalıp içerisinde basınç altında tutulurken ısı ile vulkanizasyon gerçekleştirilir. Ekstruzyon ve merdaneleme yöntemleri ile daha çok sonradan şekillendirilecek levha, kütük, tabaka, balya vb geometrilerde kauçuk ara ürünler hazırlanır.

9.3.1 KARIŞIM HAZIRLAMA

Çizelge 9.3 Kauçuk hamurunda bulunabilecek bazı katkı maddeleri ve yaklaşık miktarları.

karişım girdisi	miktar(kısım)
ham kauçuk	100
dolgu maddesi	20-100
plastikleştirici	0-30
stabilizatör	0-10
çapraz bağlayıcı	6-10

Dolgu maddeleri kauçuğa maliyeti düşürmek amacıyla katılan maddelerdir. Bazı bazı dolgu maddeleri dolgu görevi yanında takviye edici gibi etkiyerek kauçuğun mekanik özelliklerini geliştirir (karbon siyahı gibi). Plastikleştiriciler hamurun kolay işlenmesini sağlayan, stabilizatörler üretim veya kauçuk malzemenin kullanımı sırasında gözlenebilecek bozunmaları önleyen, çapraz bağlayıcılar ise polimer zincirleri arasında çapraz bağlar oluşturan katkılardır.

Kauçuğun karıştırılması sırasında kauçuk hamurunun sıcaklığı viskoelastik davranıştan dolayı hızla yükselir. Yüksek sıcaklık çapraz bağlayıcıyı aktive ederek kauçuğun henüz şekillendirilmeden önce çapraz bağlı yapıya geçmesine neden olur. Bu olaya *kavrulma* adı verilir. Kavrulmanın önüne, karıştırma işlemi iki aşamada yapılarak geçilir. Kauçuk içerisine önce dolgu maddesi, plastikleştirici vb katkıları karıştırılarak homojen dağılım sağlanır ve daha sonra çapraz bağlayıcı katılır.

Kauçukların işlenmesindeki ilk ve en önemli basamak, kauçuk hamurunun uygun bileşimde ve özelliklerde hazırlanmasıdır. Karışımındaki bileşenlerin türü ve miktarları ürünün kalitesini doğrudan etkiler. Bileşim hazırlama aşamasında yapılacak hatalar kauçuğun işlenmesi sırasında veya ileri aşamalarda sorunlara yol açabileceği gibi üretilen malzemenin özelliklerini de belirler. İyi bir kauçuk hamuru hazırlama yeteneği (girdi miktarları ve türleri), uzun yılların verdiği deneyimlerle kazanılır. Çizelge 9.4 de poliklorpren ve *cis*-polibütadien karışımından hazırlanacak yaklaşık bir kauçuk hamuru bileşimi verilmiştir.



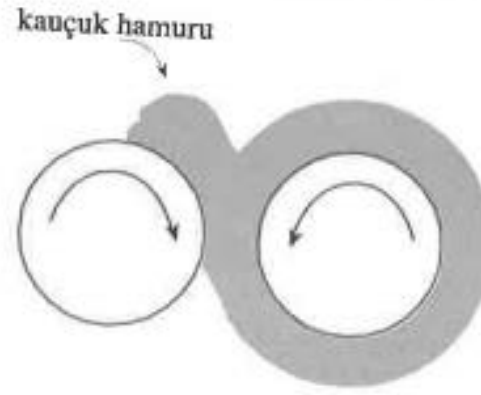
Fotoğraf 9.1 Katkı maddeleri karıştırılmamış ham stiren-bütadien kauçuğu (SBR) balyası.

silindir karıştırıcılar

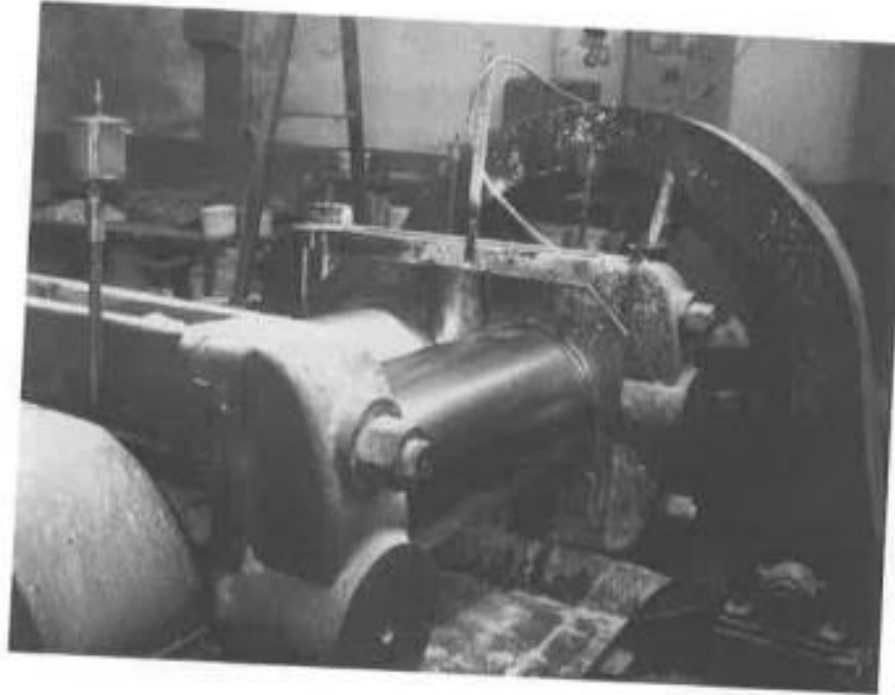
Silindir karıştırıcılar, Şekil 9.5 ve Fotoğraf 9.2 de gösterildiği gibi birbirlerine doğru dönen, paralel iki silindirden oluşur. Silindirler karıştırma sırasında ayrıca ısıtılırlar ve dönme hızları genelde aynıdır. Silindirler arasındaki aralık, elde edilecek ürün kalınlığına göre ayarlandıktan sonra belli miktarda ham kauçuk iki silindir arasına beslenir (Fotoğraf 9.3). Silindirlerin birkaç turundan sonra kauçuk, düz bir band şeklinde silindirlerden birisi etrafında toplanır (Fotoğraf 9.4). Kauçuğun hangi silindirde toplanacağı polimer türü ve işlem koşullarına bağlı olmakla birlikte, genelde hızlı dönen veya daha sıcak olan silindir etrafına hamur sarılır.

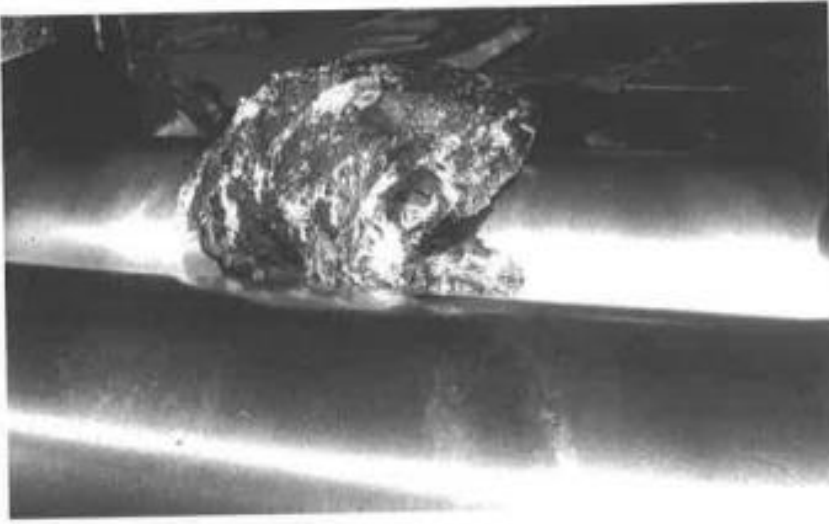
Çizelge 9.4 Poliklorpren ve *cis*-polibütadien kauçuk hamuru bileşimine örnek.

girdi	kütlece miktar
poliklorpren	70
<i>cis</i> -polibütadien	30
karbon siyahı	40
kil	25
yağ	25

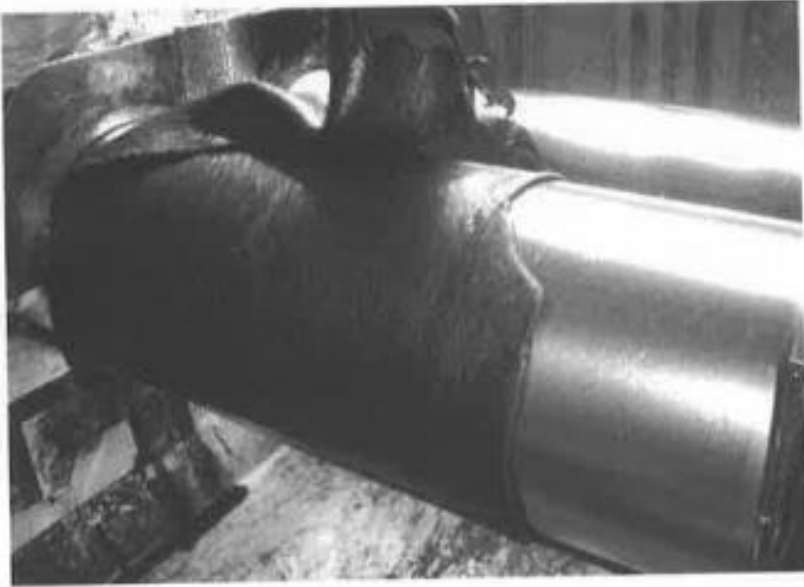


Şekil 9.5 Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan silindir tip karıştırıcı.





Fotoğraf 9.3 Silindir karıştırıcıya kauçuk beslenmesi.



Fotoğraf 9.4 Kauçuk hamurunun silindir karıştırıcının silindirlerinden birisini sarması.

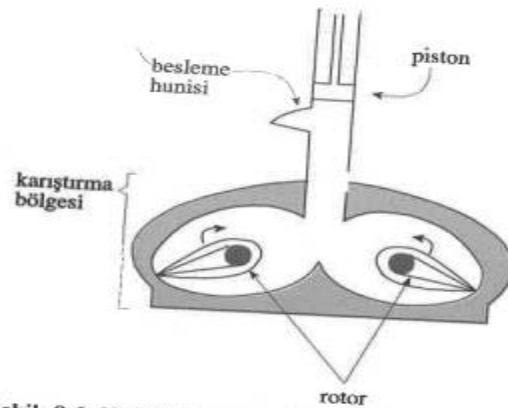


Fotoğraf 9.5 Karıştırma amacıyla kauçuk hamurunun kesilmesi.

Banbury karıştırıcılar

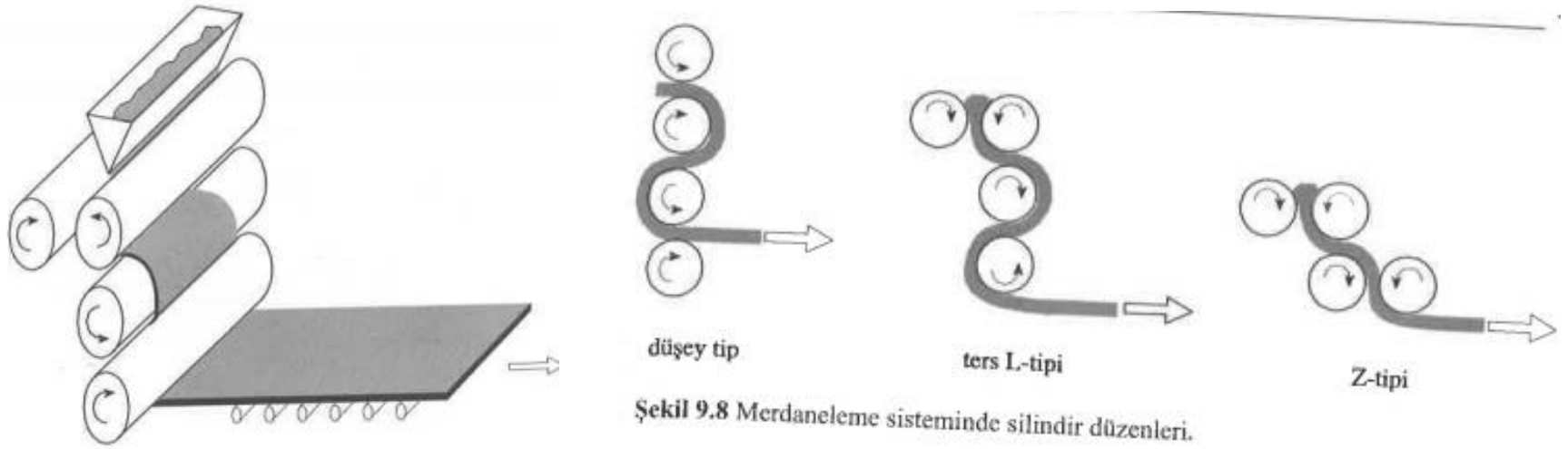
Şekil 9.6 da Banbury tipi bir karıştırıcı görülmektedir. Kauçuk hamuru besleme hunisine konur ve bir piston yardımı ile karıştırma bölgesine doğru itilir. Karıştırma işlevini, üzerinde hamuru sıkıştıran bıçakların bulunduğu ve zıt yönde dönen iki rotor yapar.

Banbury tipi karıştırıcıların yatırım maliyeti silindir karıştırıcılardan yüksektir, buna karşın karıştırma zamanı düşüktür ve daha fazla malzemeyi etkin şekilde karıştırabilirler. Silindir karıştırıcılarla 2-3 saatte hazırlanan hamur, Banbury karıştırıcılarda 10-15 dakika içerisinde hazırlanabilir. Yoğun karıştırma nedeniyle kauçuk hamurunun sıcaklığı aşırı yükselir. Isı, başlangıçta polimerin ve katkıların karışmasına yardımcı olması açısından yararlıdır, ancak ileri aşamalarda polimerin bozunmasına yol açar. Bu nedenle Banbury karıştırıcılarda karıştırma bölgesinin etrafı soğutma ve ısıtma yapabilecek bir ceketle sarılıdır. Kauçuk hamurunun homojenliği karıştırma zamanı yanında; rotorların dönme hızına, sıcaklığa ve bıçak geometrisine bağlıdır. Karıştırma sıcaklığı ve süresi, hamur kalitesini etkileyen önemli iki faktördür.



Şekil 9.6 Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan Banbury tip karıştırıcı.

Merdaneleme sisteminde bulunan silindirlerin sayısı genelde 3-5 arasında değişir ve içten yağ, buhar veya elektrikle ısıtılırlar. Silindir sıcaklığı kauçuklarda 110 °C, plastikleştirilmiş poli(vinil klorür)de 200 °C dolayındadır. Silindirler arası uzaklık ayarlanarak, ürün kalınlığı kontrol edilir, silindir çiftlerinin polimere uyguladığı basınç 70 tona kadar çıkabilmektedir. Elde edilecek ürünün yüzey dokusunu son silindir veya silindir çifti belirler, silindirlerin yüzey özelliklerine bağlı olarak parlak, mat, desenli malzemeler üretilir.



Kauçuklar dışında plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) ve polietilen gibi bazı termoplastiklerden filmler ve 6 mm kalınlığa kadar levhalar hazırlanır. Banyo perdeleri, masa örtüleri, duvar kaplama malzemeleri, yer kaplama malzemeleri termoplastiklerden üretilebilecek bazı ürünlerdir.



Fotoğraf 9.6 Kalıplamaya hazır kauçuk serit

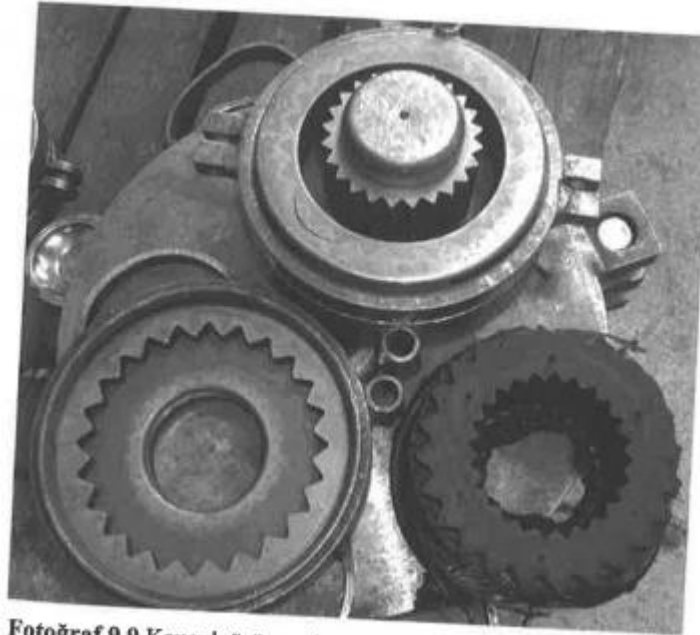
9.3.3 SIKIŖTIRARAK KALIPLAMA

Elastomerlerin sıkıŖtırarak kalıplanmasında üretilecek malzeme boyutlarına uygun miktarda alınan elastomer (veya merdaneleme veya ekstruzyonla hazırlanan levhalardan uygun boyutta kesilen parça) kalıp içerisine yerleŖtirilir ve ısı ve basınç altında piŖirilir. Vulkanizasyon kalıplama sırasında gerekleŖir. Kalıp, apraz bağlanmanın tamamlanmasına yetecek süre ısıtılarak basınç altında tutulur, daha sonra kalıp açılarak malzeme alınır. SıkıŖtırarak kalıplama ile ucuz ve hızlı bir Ŗekilde araç gövdeleri gibi iri parçalar yanında birkaç gramlık küçük kauçuk contalar üretilebilir. Fotoğraf 9.7 de kauçuk kalıplamada kullanılan bir sıkıŖtırarak kalıplama sistemi (pres), Fotoğraf 9.8 de kalıplar, Fotoğraf 9.9 da kauçuk ürün ve hazırlanmasında kullanılan kalıp ifti, Fotoğraf 9.10 da ise deėiŖik kauçuk ürünler gsterilmiŖtir.

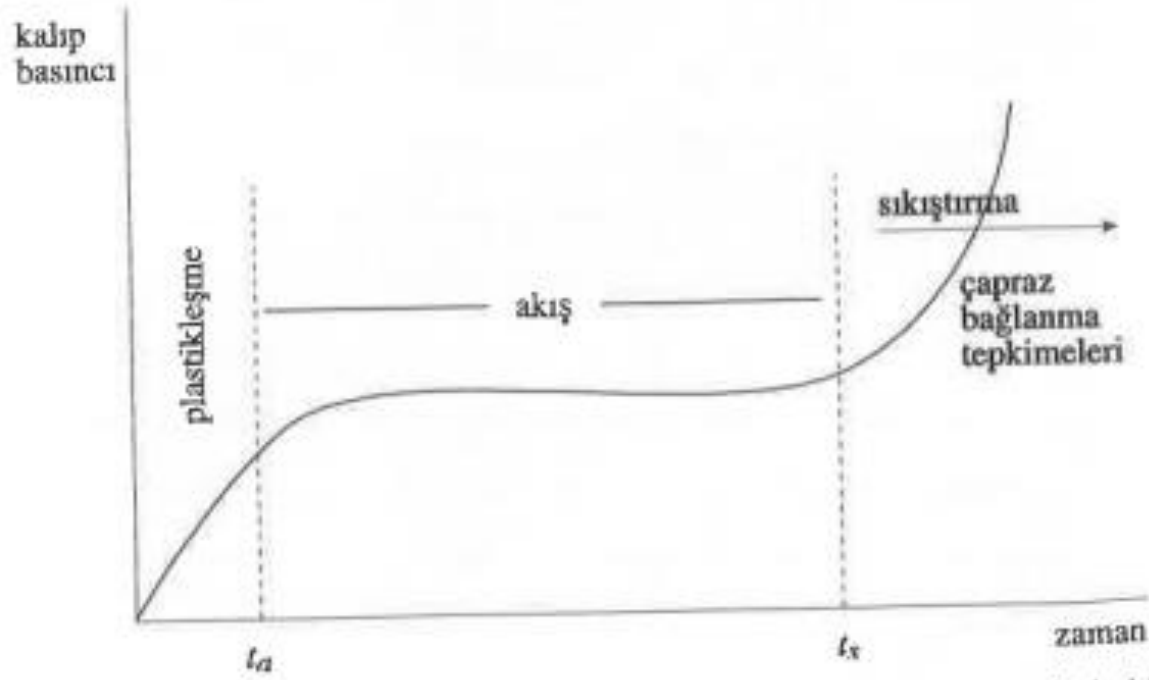




Fotoğraf 9.8 Kauçuk kalıplamada kullanılan değişik kalıplar.



Fotoğraf 9.9 Kauçuk ürün ve hazırlanmasında kullanılan kalıp çifti.



Şekil 9.9 Elastomerlerin sıkıştırarak kalıplanması sırasında zamanla kalıba uygulanan basıncın değişimi.

9.3.4 TRANSFER KALIPLAMA

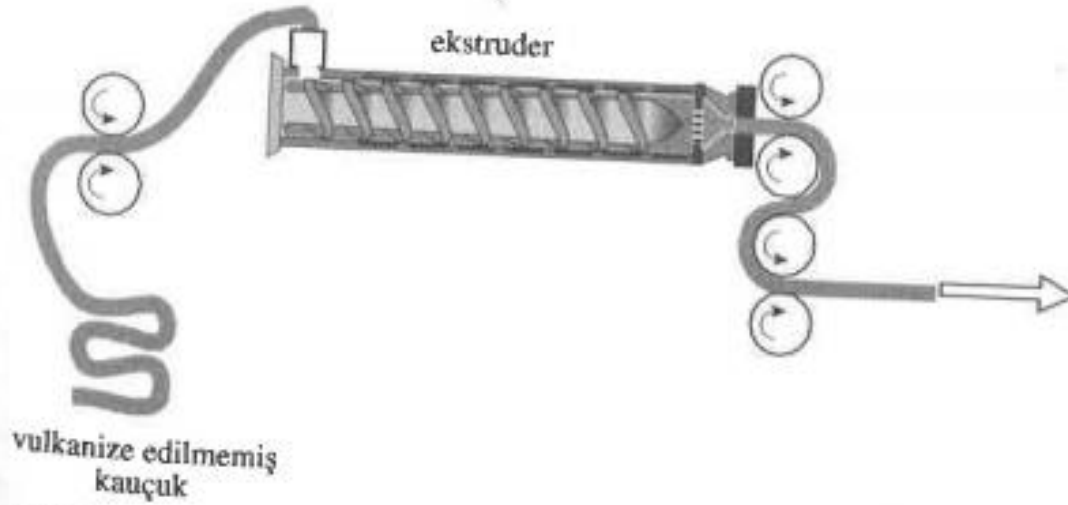
Elastomerler, termosetlerin transfer kalıplama adımları üzerinden şekillendirilirler (Şekil 8.5). Bir parça kauçuk hamuru transfer kabına yerleştirilir ve piston yardımıyla kalıp giriş kanalından geçirilerek kalıp boşluğuna basılır. Vulkanizasyon, kalıp ısıtılarak tamamlanır. Yöntem daha çok, kalıp maliyetinin yüksek olduğu kaliteli kauçuk ürünlerin ve metal parçaların yerleştirildiği malzemelerin üretimine yatkındır.

9.3.5 ENJEKSİYON

Kauçuklar, termoplastiklerde kullanılan enjeksiyon makinelerine benzer makinelerle şekillendirilirler (Şekil 7.5). Kauçuk enjeksiyon makinasına genelde şerit halinde beslenir. Kovan boyunca ısınan kauçuk yumuşar ve daha sonra vida yardımıyla kalıba basılır, çapraz bağlanma kalıp içerisinde tamamlanır. Malzeme kalıba sıcak halde basıldığından vulkanizasyon süresi kısadır. Termosetlerde olduğu gibi elastomerlerin yolluklardan, kalıp giriş kanallarından, tıraşlamadan gelen atıkları yeniden kullanılamaz.

9.3.6 EKSTRUZYON

Kauçuklar, termoplastik ekstruderlerinden vida boyu daha kısa olan ekstruderlerle işlenirler. Kauçuk ekstrudere genelde önceden silindirlerden geçirilerek ısıtılmış şerit halinde beslenir ve ekstruder sonunda kafa şeklini almış ürün elde edilir. Düz ürünler (film, levha vb) ekstruder çıkışında yeniden silindirlerden geçirilerek ürün kalitesi artırılabilir (ekstruder-merdane sistemi) (Şekil 9.10). Kauçuğun vulkanizasyonu, ekstruder kafasından çıkan ürün buhar ya da sıcak hava ile ısıtılarak sürekli yöntemle veya uygun boyutlarda kesilen parçalar bir araya getirilerek sonradan otoklav içerisinde kesikli yöntemle yapılabilir.



Şekil 9.10 Elastomerlerin şekillendirilmesinde kullanılan ekstruder-merdane sistemi.

Kauçuk hortumlar, tüpler, şeritler, profiller, otomobil kapılarındaki lastikler, otomobil lastiklerinin bazı parçaları, kauçukla kaplanmış kablolar ekstruzyon yönteminin ürünleridir. Bu ürünler dışında sonradan şekillendirilecek tabaka, kütük vb geometrilerde kauçuk ara ürünler hazırlanır ve plastik filmler arasına sarılarak depolanır.