ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

BİLECİK ŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

SOĞUK VULKANİZE YAPIŞTIRICI ÜRETİMİ VE UYGULAMA KOŞULLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Deniz AKIN ŞAHBAZ
Doktora Tezi

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

BİLECİK, 2017

Ref.No: 10161004

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

BİLECİK ŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

SOĞUK VULKANİZE YAPIŞTIRICI ÜRETİMİ VE UYGULAMA KOŞULLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Deniz AKIN ŞAHBAZ
Doktora Tezi

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

BİLECİK, 2017

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje No: 2015-01.BŞEÜ.03-03.

ANADOLU UNIVERSITY

BILECIK SEYH EDEBALI UNIVERSITY

Graduate School of Sciences
Department of Chemical Engineering

PRODUCTION OF COLD VULCANIZING ADHESIVE AND EVALUATION OF THE APPLICATION CONDITIONS

Deniz AKIN SAHBAZ
Doctoral Thesis

Thesis Advisor
Prof. Dr. Caglayan ACIKGOZ

BILECIK, 2017

BİLECİK ŞEYH EDEBALİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA
JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 05/07/2017 tarih ve 34 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/07/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Deniz AKIN ŞAHBAZ'ın, "Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Üretimi ve Uygulama Koşullarının Değerlendirilmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

ÜYE : Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

ÜYE : Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Müfide BANAR

ÜYE : Yrd. Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun …/…/…..... tarih ve ……/…… sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tezimin yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen ve yakın ilgisiyle beni sürekli destekleyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli yönlendirmeleri, önerileri ve destekleri için Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ömer Mete KOÇKAR'a ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın büyük bölümünü gerçekleştirdiğim Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş.'nin, başta fabrika sahibi Sayın Mehmet BİLDİLER, Genel Müdürü Sayın Mustafa Tunca DİNGİLOĞLU, Fabrika Müdürü Sayın Mustafa KÜÇÜKÖKSÜZ ve Ar-Ge Proses Şefi Kazım BİNGÖL olmak üzere tüm değerli çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Tezimin tüm süreçlerinde kıymetli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Özer Konveyör Band Sanayii ve Ticaret A.Ş. Fabrika Müdürü Sayın Ahmet Tuncer DÖNMEZ'e ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Kalite Yönetim Temsilcisi Sayın Erol GÖKSU'ya çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Lisans öğrencisi Mustafa KALAYCI'a ve Billas Kauçuk Sanayii A.Ş. Laboratuvarlarında görev yapan teknisyen Mustafa AŞIR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini gördüğüm Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü tüm öğretim görevlileri ve araştırmacılarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bugünlere gelmeme temel oluşturan aileme ve varlığıyla bana her zaman destek olan eşime ve ailesine sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Ülkemizde soğuk vulkanize yapıştırıcı işleminde kullanılan yapıştırıcı ihtiyacının neredeyse tamamı ithal ürünler ile karşılanmaktadır. Piyasadaki bu soğuk vulkanize yapıştırıcıların da geç vulkanize olması ve sıcak preslemeye nazaran düşük yapışma özelliği göstermesi gibi yetersiz görünen özellikleri mevcuttur. Yapılan çalışmada soğuk vulkanize yapıştırıcıların bu dezavantajlarını gidererek piyasadaki endüstriyel ürünlerden daha yüksek mukavemet değerinde yapışma özelliği gösterecek ve aynı zamanda uygulama süresini de kısaltacak yeni bir ürün geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan çalışmanın ilk aşamasında, piyasada kullanılmakta olan soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulamasında zaman, sıcaklık, basınç gibi faktörlerin etkileri belirlenerek deneysel çalışma parametreleri oluşturulmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında; yeni bir soğuk vulkanize yapıştırıcısının üretimi üzerine laboratuvar ölçekte deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında; çözücülerin, dolgu maddelerinin, reçinelerin, metal oksitlerin ve hızlandırıcıların etkisi incelenmiştir. Elde edilen yapıştırıcılar konveyör bantlara uygulanarak kayma gerilmesi testleri ile yapışma özelliği belirlenerek piyasada kullanılmakta olan yapıştırıcılar ile karşılaştırılmıştır. Tez çalışmalarının son aşamasında ise ürün iyileştirilmesine gidilmiş ve pilot ölçekte de bir üretim yapılmıştır. Yapılan tez çalışması sonucunda; piyasada kullanılan endüstriyel ürünlerden daha iyi yapışma özelliği gösteren ve uygulama süresini kısaltan yeni bir ürün elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler

Soğuk vulkanizasyon; Yapıştırıcı; Konveyör bant; Kauçuk.

ABSTRACT

In our country the demand of cold vulcanizing adhesives is totally supplied by imports. The commercially available cold vulcanizing adhesives has some deficiencies in its applications and properties that seem unsatisfactory. The long application time and insufficient adhesion strength are among them. In this study, it was aimed to develop and commercialize a cold vulcanizing adhesive that can be used easily in every environment and condition, has higher adhesion strengths in comparison to the available commercial products, shorten the application time, is economical and having superior properties.

In the first phase of the studies within the scope of the thesis, the effect of parameters such as time, temperature, pressure has been determined in the application of the commercial cold vulcanizing adhesives, and also experimental parameters have been established according to the obtained data. In the second phase; the lab scale experiments were carried out on the production of a new cold vulcanizing adhesive. In the production phase, the effects of solvents, fillers, resins, metal oxides and accelarators have been examined. The produced adhesives have been compared to commercial products by shear strength tests applied to conveyor belts. In the last phase of the thesis, product enhancement have been carried out and a pilot scale production was made. As a result of the thesis study, a new product that has higher adhesion properties in comparison to the commercial products and shorten the application time has been obtained.

Key Words

Cold vulcanization; Adhesive; Conveyor belt; Rubber.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI
TEŞEKKÜR
ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
İÇİNDEKİLER ..... **iii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. KONVEYÖR BANTLAR VE TAMİR YÖNTEMLERİ **3**
2.1. Konveyör Bantlar ve Genel Özellikleri 3
2.2. Konveyör Bant Tipleri 4
2.3. Konveyör Bant Tamir Yöntemleri 7
3. YAPIŞTIRICILAR **9**
3.1. Genel Yapıştırıcı Formülasyonları 9
3.2. Yapıştırıcıların Sınıflandırılması 11
3.2.1. Kaynağına göre yapıştırıcılar 11
3.2.2. Kimyasal bileşimine göre yapıştırıcılar 12
3.2.2.1. Termoset yapıştırıcılar 12
3.2.2.2. Termoplastik yapıştırıcılar 13
3.2.2.3. Elastomerik yapıştırıcılar 13
3.2.2.4. Polimer karışımlarından oluşan yapıştırıcılar 13
3.2.3. Fonksiyonlarına göre yapıştırıcılar 15
3.2.4. Fiziksel durumlarına göre yapıştırıcılar 16
3.2.5. Uygulama ve kürlenme özelliklerine göre yapıştırıcılar 16
3.3. Yapıştırıcıların Temel Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi 18
3.4. Türkiye'de Yapıştırıcı İthalat ve İhracatı 18
4. SOĞUK VULKANİZE YAPIŞTIRICILAR **23**
4.1. Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Genel İçeriği ve Hazırlanışı 23
4.2. Soğuk Vulkanizasyon ile Yapışma 25
4.3. Tekstil Katlı Konveyör Bantların Soğuk Vulkanize Yapıştırıcılar ile Eklenmesi 27
4.4. Tekstil Konveyör Bantların Ek Yeri Analizleri 31
5. KAUÇUK HAMUR KARIŞIMLARI VE VULKANİZASYON **33**
5.1. Kauçuklar 33
5.1.1. Doğal kauçuk 33
5.1.2. Sentetik kauçuklar 35
5.2. Dolgu Maddeleri 36
5.3. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Maddeleri 38
5.4. Aktivatörler 41
5.5. Hızlandırıcılar 41
5.6. Geciktiriciler 44
5.7. Proses Yağları 44
5.8. Proses Yardımcı Maddeler 46
5.8.1. Plastikleştiriciler 46

5.8.2. Peptizerler 47
5.8.3. Homojenleştirici reçineler 47
5.9. Yaşlanma Önleyiciler ve Koruyucular 48
6. LİTERATÜR ÖZETİ 49
6.1. Soğuk Vulkanizasyon Üzerine Yapılan Çalışmalar 49
6.2. Konveyör Bant Tamir Yöntemleri Üzerine Yapılan Çalışmalar 51
6.3. Kloropren Esaslı Yapıştırıcılar Üzerine Yapılan Çalışmalar 55
6.4. Kauçuk ve Kauçuk Hammaddeleri Üzerine Yapılan Çalışmalar 57
7. MATERYAL VE METOT 62
7.1. Materyal 62
7.2. Yöntem 65
7.2.1. Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretimi 65
7.2.2. Konveyör bant numunelerinin hazırlanması ve soğuk vulkanize yapıştırıcıların numunelere uygulanması 69
7.2.3. Endüstriyel soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulama koşullarının belirlenmesi 73
7.2.4. Reolojik özelliklerin tayini 74
7.2.5. Kayma gerilmesi testi 75
7.2.6. ZnO/SiO_2 taneciklerinin sentezi ve karakterizasyonu 76
7.2.7. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentezi ve karakterizasyonu 77
7.2.8. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların endüstriyel boyutta üretimi 78
7.2.9. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcının endüstriyel boyutta tekstil konveyör bantlara uygulanması 81
8. DENEYSEL BULGULAR 85
8.1. Endüstriyel Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Uygulama Koşulları 85
8.2. Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Üretimi ve Yapışma Özellikleri 90
8.2.1. Çözücülerin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 91
8.2.2. Dolgu maddelerinin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 94
8.2.2.1. Mermer tozu ve midye kabuğu atığının dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 94
8.2.2.2. Tavuk tüyü atığının dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 96
8.2.2.3. Genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 98
8.2.2.4. Silika dolgu maddesinin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 100
8.2.2.5. Talk ve karbon siyahı dolgu maddesinin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 103
8.2.2.6. ZnO/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu ve dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 105
8.2.2.7. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu ve dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 108

8.2.2.8. B_2O_3'in dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi 112
8.2.2.9. Farklı dolgulu kauçuk hamurlarının reolojik özelliklerinin karşılaştırılması 114
8.2.3. Reçinelerin soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 115
8.2.4. Metal oksitlerin soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 118
8.2.4.1. MgO/ZnO oranın soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 119
8.2.4.2. MgO ile PbO'in vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 123
8.2.5. Hızlandırıcıların soğuk vulkanize yapıştırıcıların reoliojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 127
8.2.5.1. Hızlandırıcı türünün soğuk vulkanize yapıştırıcıların reoliojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 127
8.2.5.2. Hızlandırıcı miktarının soğuk vulkanize yapıştırıcıların reoliojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 132
8.2.5.3. ZnO/hızlandırıcı oranının soğuk vulkanize yapıştırıcıların reoliojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi 135
8.2.6. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinin karşılaştırılması 138
8.3. Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Formülasyonunun Geliştirilmesi 139
8.4. Sertleştirici Türü ve Sertleştirici/Sement Oranının Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Yapışma Özellikleri Üzerine Etkisi 154
8.5. Endüstriyel Boyutta Üretilen Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Kayma Gerilmesi Değerleri 158
8.6. Geliştirilen Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı ile Yapıştırılan Endüstriyel Boyutta Tekstil Konveyör Bantların Yapışma Özelliklerinin Sıcak Pres Yapıştırma ile Karşılaştırılması 160
9. TARTIŞMA VE SONUÇ 163
KAYNAKLAR 167
EK-1: Kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **175**
EK-2: Kalsit ve tavuk tüyü dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri. **..... 176**
EK-3: Kalsit ve genleşmiş perlit dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 177**
EK-4: Farklı miktarlarda silika dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 178**
EK-5: Silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 179**
EK-6: SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 180**
EK-7: SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 181**
EK-8: SiO_2 ve B_2O_3 dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 182**
EK-9: Reçineli ve reçinesiz kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 183**
EK-10: Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri **.... 184**
EK-11: Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri **185**
EK-12: Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri **..... 186**
EK-13: Farklı miktarda hızlandırıcı ile hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri **.. 187**
EK-14: Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri **188**

EK-15: Soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa)..... **189**
EK-16: Soğuk vulkanize yapıştırıcıların 8 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... **190**
EK-17: Soğuk vulkanize yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... **191**
EK-18: Soğuk vulkanize yapıştırıcı geliştirme reçeteleri..... **192**
EK-19: Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... **194**
EK-20: Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 8 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... **195**
EK-21: Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... **196**
ÖZGEÇMİŞ..... **197**

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Kimyasal bileşimine göre yapıştırıcı çeşitleri..... 14

Çizelge 3.2. Yapısal yapıştırıcılarda kullanılan yapıştırıcı madde ve kürleyiciler 15

Çizelge 3.3. Türkiye 2016 yılı yapıştırıcı ithalat ve ihracat miktarları. 20

Çizelge 4.1. Polikloroprenin moleküler yapısı ve kristalizasyon özelliği 24

Çizelge 4.2. Bez cinsine ve kat sayısına göre konveyör bant ek mesafeleri..... 29

Çizelge 5.1. Sentetik kauçukların tüketim alanları 36

Çizelge 5.2. Organik hızlandırıcıların sınıflandırılması 43

Çizelge 5.3. Kauçuk endüstrisinde kullanılan üç farklı yağ türünün fiziksel özellikleri 45

Çizelge 5.4. Ticari elastomerler için yağ türleri. 46

Çizelge 5.5. Reçineler ve karışıma etkileri 48

Çizelge 7.1. Kauçuk hamur reçetelerinde kullanılan ana malzemeler..... 62

Çizelge 7.2. Bor oksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri 63

Çizelge 7.3. Dolgu maddelerinin hazırlanmasında kullanılan cihazlar ve özellikleri 65

Çizelge 7.4. Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar tipi iki silindirli açık milin teknik özellikleri..... 66

Çizelge 7.5. Başlangıç kauçuk hamur karışım reçetesi..... 69

Çizelge 8.1. I. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları 85

Çizelge 8.2. II. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları..... 86

Çizelge 8.3. III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları 86

Çizelge 8.4. Başlangıç reçetesine göre hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 90

Çizelge 8.5. Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kullanılan çözücüler ve kaynama noktası değerleri. 92

Çizelge 8.6. Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 93

Çizelge 8.7. Kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 95

Çizelge 8.8. Tavuk tüyü dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 97

Çizelge 8.9. Genleşmiş perlit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (T=25°C; P=30 kPa) 99

Çizelge 8.10. SVY_9 SiO_2/6 MT ve SVY_15 SiO_2'ın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 101

Çizelge 8.11. Silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 103

Çizelge 8.12. ZnO/SiO_2 taneciklerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri 107

Çizelge 8.13. SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).. 107

Çizelge 8.14. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri 110

Çizelge 8.15. SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa). 111

Çizelge 8.16. SiO_2 ve SiO_2-B_2O_3 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa). 113

Çizelge 8.17. Farklı dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri..... 114

Çizelge 8.18. Reçineli ve reçinesiz soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 117

Çizelge 8.19. SVY_Reçinesiz ve SVY_ SP1045 üretiminde kullanılan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri..... 118

Çizelge 8.20. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).. 120

Çizelge 8.21. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri..... 122

Çizelge 8.22. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 124

Çizelge 8.23. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri..... 126

Çizelge 8.24. Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kullanılan hızlandırıcılar ve özellikleri..... 128

Çizelge 8.25. Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 129

Çizelge 8.26. Farklı hızlandırıcıların kullanıldığı kloropren kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri..... 131

Çizelge 8.27. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 133

Çizelge 8.28. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri 135

Çizelge 8.29. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 136

Çizelge 8.30. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri 138

Çizelge 8.31. SVY_G 1.1, SVY_G 1.2 ve SVY_G 1.3'ün kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 140

Çizelge 8.32. SVY_G 2'nin kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 142

Çizelge 8.33. SVY_G 3'ün kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 144

Çizelge 8.34. SVY_G 4'ün kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 145

Çizelge 8.35. Farklı miktarlarda B_2O_3 katkısı ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 147

Çizelge 8.36. SVY_G 6'nın kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 149

Çizelge 8.37. SVY_G 7 ve SVY_G 8'in kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 150

Çizelge 8.38. SVY_G 9'un kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 152

Çizelge 8.39. SVY_G 10'un kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 153

Çizelge 8.40. Farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 155

Çizelge 8.41. Farklı sertleştirici/sement oranları kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 157

Çizelge 8.42. Laboratuvar ölçekte ve endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 159

Çizelge 8.43. Soğuk vulkanize yapıştırıcı ve sıcak pres ile yapıştırılan konveyör bantın kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa; t=4 saat). 161

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Konveyör bant uygulamaları 3

Şekil 2.2. Konveyör bantın yapısı 4

Şekil 2.3. Tırmanma açısına göre konveyör bant tipleri 6

Şekil 2.4. Yüzey profiline göre konveyör bant tipleri 6

Şekil 2.5. Konveyör bantların pres kullanılarak sıcak vulkanizasyon ile eklenmesi 7

Şekil 2.6. Konveyör bantların soğuk vulkanizasyon ile eklenmesi 8

Şekil 2.7. Konveyör bantların mekanik ekler ile birleştirilmesi 8

Şekil 3.1. Yapıştırıcıların sınıflandırılması 11

Şekil 3.2. Yapıştırıcı uygulanan alanda oluşan farklı yük türleri 18

Şekil 3.3. Yıllara göre çözücü içeren kauçuk/plastik esaslı yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (ton) 21

Şekil 3.4. Yıllara göre çözücü içeren kauçuk/plastik esaslı yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (TL). 21

Şekil 3.5. Yıllara göre kauçuk/plastik esaslı diğer yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (ton).. 22

Şekil 3.6. Yıllara göre kauçuk/plastik esaslı diğer yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (TL).. 22

Şekil 4.1. Ticari soğuk vulkanize yapıştırıcılar 23

Şekil 4.2. Soğuk kimyasal bağlı elastomerin yapısı 26

Şekil 4.3. Bindirmeli ek modeli 27

Şekil 4.4. Kademeli ek modeli 28

Şekil 4.5. Konveyör bantın çapraz kesim işlemi..... 28

Şekil 4.6. Sistemde sıyırıcı varken (a) ve sistemde sıyırıcı yokken (b) ekleme yönü 29

Şekil 4.7. Konveyör bantın yapıştırmaya hazırlanması 30

Şekil 4.8. Soğuk vulkanize yapıştırıcının konveyör banta uygulanması (a) ve katların birleştirilmesi 30

Şekil 4.9. (a) Ek yerinin merdanelenmesi (b) Lastik fazlalığının kesimi. 31

Şekil 5.1. Doğal kauçuğun elde edilişi..... 34

Şekil 5.2. Doğal kauçuğun yapısı 34

Şekil 5.3. Kloropren elde etme reaksiyonu..... 36

Şekil 5.4. Tanecik büyüklüğü ve güçlendirme özelliğine göre dolgu maddeleri..... 38

Şekil 5.5. Elastomerlerin çapraz bağlanması. 39

Şekil 6.1. Konveyör bant ek yeri analizi için çekme mukavemeti test cihazı 52

Şekil 6.2. Konveyör bant ek yeri mukavemetinin azalışına neden olan kusurlar. 53

Şekil 6.3. Konveyör bantın yapıştırılma şekli..... 55

Şekil 6.4. Kauçuk kompozitlerinin eldesinde ZnO/SiO_2 nanoparçacıklarının kullanımının şematik yapısı 59

Şekil 6.5. Silika yüzeyinde silanol grupları ile kloropren kauçuk arasındaki etkileşim . 60

Şekil 7.1. Fenil izosiyanat (a), difenilmetan 4,4-diizosiyanat (b) ve trifenilmetan-4,4',4'' tirizosiyanat (c) kimyasal yapısı 64

Şekil 7.2. Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar tipi iki silindirli açık mil..... 66

Şekil 7.3. Kloropren kauçuğun bant haline getirilmesi 67

Şekil 7.4. Kloropren kauçuk hamuruna dolgu maddelerinin eklenmesi..... 67

Şekil 7.5. Kloropren kauçuk hamuruna metal oksit ve hızlandırıcıların eklenmesi 68

Şekil 7.6. Depolanan soğuk vulkanize yapıştırıcı sementleri 68

Şekil 7.7. Kesilen ve taşlanan konveyör bant numuneleri 70

Şekil 7.8. Uygulamaya hazırlanan konveyör bant numuneleri 70

Şekil 7.9. Soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulanmış konveyör bant numuneleri 71

Şekil 7.10. Yapıştırma öncesi konveyör bant numuneleri 71

Şekil 7.11. Yapıştırılmış konveyör bant numuneleri 72

Şekil 7.12. (a) Yapıştırıcı sürülen konveyör bant numuneleri ve (b) yapıştırılan alana basınç uygulanışı 73

Şekil 7.13. Etüv içerisindeki konveyör bant numuneleri 73

Şekil 7.14. 60 Tech M 2000 A MDR hareketli kalıp reometresi 75

Şekil 7.15. Kayma gerilmesi testi uygulaması 75

Şekil 7.16. ZnO/SiO_2 taneciklerinin sentezi 76

Şekil 7.17. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentezi 77

Şekil 7.18. İki silindirli açık karıştırma mili 78

Şekil 7.19. Kloropren kauçuğun bant haline getirilmesi 79

Şekil 7.20. Karbon siyahı dolgu maddesinin kloropren kauçuk hamuru ile karışımı. 79

Şekil 7.21. Silika dolgu maddesinin kloropren kauçuk hamuru ile karışımı. 80

Şekil 7.22. Metal oksitlerin ve hızlandırıcıların kloropren kauçuk hamuru ile karışımı 80

Şekil 7.23. Kloropren kauçuk hamurunun bant haline getirilmesi 81

Şekil 7.24. Katları ayrılmış ve taşlanmış konveyör bant numuneleri 82

Şekil 7.25. Soğuk vulkanize yapıştırıcının konveyör bantlara uygulanması 82

Şekil 7.26. İkinci kat soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulanmış konveyör bant numuneleri83

Şekil 7.27. Papyon şeklindeki konveyör bant numuneleri ve hazırlanışı 84

Şekil 7.28. Konveyör bant numunelerine çekme testinin uygulanması..... 84

Şekil 8.1. (a) I. Endüstriyel Ürün, (b) II. Endüstriyel Ürün ve (c) III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının basınç ve zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C). 87

Şekil 8.2. (a) I. Endüstriyel Ürün, (b) II. Endüstriyel Ürün ve (c) III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık ve zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: P=30 kPa)..... 89

Şekil 8.3. Başlangıç reçetesine göre hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcının zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 91

Şekil 8.4. Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 93

Şekil 8.5. Kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 96

Şekil 8.6. Kalsit ve tavuk tüyü dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 98

Şekil 8.7. Kalsit ve genleşmiş perlit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)100

Şekil 8.8. SVY_9 SiO_2/6 MT ve SVY_15 SiO_2'ın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa). 102

Şekil 8.9. Silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 104

Şekil 8.10. Kloropren kauçuk ile silika arasındaki etkileşim 105

Şekil 8.11. ZnO/SiO_2 taneciklerinin SEM görüntüleri 106

Şekil 8.12. ZnO/SiO_2 taneciklerinin EDS analizi 106

Şekil 8.13. SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 108

Şekil 8.14. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin SEM görüntüleri. 109

Şekil 8.15. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin EDS analizi 110

Şekil 8.16. SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa) ... 111

Şekil 8.17. SiO_2 ve SiO_2-B_2O_3 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 113

Şekil 8.18. Fenolik reçine SP 1045 yapısı 116

Şekil 8.19. Fenolik reçinelerin doymamış elastomerler ile reaksiyonu 116

Şekil 8.20. Reçineli ve reçinesiz soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 117

Şekil 8.21. Çinko atomlarının katılımı ile gerçekleşen 1,2-polikloroprenin çapraz bağlanma mekanizması 119

Şekil 8.22. Eter çapraz bağ oluşumları ile 1,2-polikloroprenin çapraz bağlanma mekanizması 119

Şekil 8.23. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 121

Şekil 8.24. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 125

Şekil 8.25. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)130

Şekil 8.26. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 134

Şekil 8.27. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa) 137

Şekil 8.28. SVY_G 1.1, SVY_G 1.2 ve SVY_G 1.3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 141

Şekil 8.29. SVY_G 1.1, SVY_G 1.2, SVY_G 1.3 ve SVY_G 2'nin zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 143

Şekil 8.30. SVY_G 3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 144

Şekil 8.31. SVY_G 3 ve SVY_G 4'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 146

Şekil 8.32. Farklı miktarlarda B_2O_3 katkısı ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 148

Şekil 8.33. SVY_G 6'nın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 149

Şekil 8.34. SVY_G 7 ve SVY_G 8'in zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 151

Şekil 8.35. SVY_G 9'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 152

Şekil 8.36. SVY_G 9 ve SVY_G 10'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 154

Şekil 8.37. Farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 156

Şekil 8.38. Farklı sertleştirici/sement oranları kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa) 158

Şekil 8.39. Laboratuvar ölçekte ve endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa)..... 160

Şekil 8.40. Soğuk vulkanize yapıştırıcı ile yapıştırılan konveyör bantın kayma gerilmesi test sonuçlarının sıcak pres ile karşılaştırılması 162

SİMGELER VE KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Derneği)
B_2O_3	: Bor oksit
°C	: Santigrat derece
CeO_2	: Seryum oksit
CR	: Kloropren kauçuk
CRI	: Vulkanize hız endeksi
DPTU	: N,N'-difenil tiyoüre
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi
F_{max}	: Maksimum kuvvet
g	: Gram
kg	: Kilogram
kHz	: Kilohertz
kPa	: Kilopaskal
m	: Metre
max	: Maksimum, en fazla, en büyük
MBT	: 2-merkapto benzo diazol
MgO	: Magnezyum oksit
M_H	: Maksimum tork
min	: Dakika
mL	: Mililitre
M_L	: Minimum Tork
mm	: Milimetre
MT	: Mermer tozu
N	: Newton
P	: Basınç
PbO	: Kurşun oksit
phr	: Yüz kısım kauçuk başına (Part per hundred rubber)
ppm	: Milyonda bir (Parts per million)

rpm	: Dakikadaki devir sayısı (Revolutions per minute)
s	: Saniye
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SiO_2	: Silisyum dioksit
SVY	: Soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ CeO_2/SiO_2	: CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ DPTU	: Hızlandırıcı olarak N,N'-Difenil tiyoüre içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_G	: Soğuk vulkanize yapıştırıcı geliştirme reçetesi
SVY_Genleşmiş Perlit	: Genleşmiş perlit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Kalsit	: Kalsit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Mermer tozu	: Mermer tozu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_MBT	: Hızlandırıcı olarak 2-merkapto benzo diazol içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Midye Kabuğu	: Midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Reçinesiz	: Reçine içermeyen soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Silika	: Sadece silika dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Silika_Karbon Siyahı	: Silika ve karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_Silika_Talk	: Silika ve talk dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ SiO_2_B_2O_3	: Silika ve bor oksit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ SP1045	: SP 1045 reçinesini içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ Tavuk Tüyü	: Tavuk tüyü dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ TMTD	: Hızlandırıcı olarak tetrametil tiyuram disülfür içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ ZDEC	: Hızlandırıcı olarak çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ ZIX	: Hızlandırıcı olarak çinko izopropil ksantat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı

SVY_ ZnO/SiO_2	: ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 3,5 ZDEC	: Hızlandırıcı olarak 3,5 phr çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 7 ZDEC	: Hızlandırıcı olarak 7 phr çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 9 ZDEC	: Hızlandırıcı olarak 9 phr çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 3 ZnO/9 ZDEC	: 3 phr ZnO ve 9 phr çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 6 ZnO/9 ZDEC	: 6 phr ZnO ve 9 phr çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 9 ZnO/9 ZDEC	: 9 phr ZnO ve 9 phr çinko dietil ditiyokarbamat içeren soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 3 MgO/7 ZnO	: 3 MgO/7 ZnO metal oksit oranında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 5 MgO/5 ZnO	: 5 MgO/5 ZnO metal oksit oranında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 7 MgO/3 ZnO	: 7 MgO/3 ZnO metal oksit oranında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 1,5 MgO/1,5 PbO/7 ZnO	: 1,5 MgO/ 1,5 PbO/ 7 ZnO metal oksit oranında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 3,5 MgO/ 3,5 PbO/3 ZnO	: 3,5 MgO/ 3,5 PbO/3 ZnO metal oksit oranında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 7 PbO/3 ZnO	: 7 PbO/3 ZnO metal oksit oranında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 9 SiO_2/6 MT	: 6 phr mermer tozu ve 9 phr silika dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
SVY_ 15 SiO_2	: 15 phr silika dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
t_{s2}	: Ön vulkanizasyon (scorch) zamanı

t_{90}	: Maksimum tork değerinin % 90'ına ulaştığı zaman
TMTD	: Tetrametil tiyuram disülfür
ZDEC	: Çinko dietil ditiyokarbamat
ZIX	: Çinko izopropil ksantat
ZnO	: Çinko oksit
μm	: Mikrometre

1. GİRİŞ

Konveyör bantlar; ucuz, verimli, işletmesi kolay, sessiz, temiz, yüksek emniyet faktörlü ve uzun ömürlü olması nedeniyle endüstrinin birçok alanında tercih edilen taşıma sistemleridir. Ancak konveyör bantlar zaman içerisinde aşınır, yıpranır ve özellikle ekleme yerlerinde ciddi hasarlar meydana gelir. Konveyör bantların ekleme işlemleri işletme ve bakım masraflarını büyük ölçüde etkilemektedir. Konveyör bantların tamirinde kullanılan yöntemler; mekanik ekleme, sıcak vulkanizasyon ve soğuk vulkanizasyondur. Mekanik ekleme işlemi, işletmeler için geçici bir çözüm sunar ve daha sonrasında bu yerlerin tekrardan tamir edilmesi gerekir. Sıcak vulkanizasyon işlemi ise çok iyi yapışma mukavemeti sağlar. Ancak uygulamasında sıcak preslemeye ihtiyaç duyduğundan her işletme için uygulanması mümkün değildir. Soğuk vulkanizasyon işleminde ise sıcak preslemeye gerek kalmadan her ortam koşulunda uygulanabildiğinden dolayı özellikle termik santraller, maden ocakları gibi sıcak vulkanizasyon işleminin mümkün olmadığı arazi koşullarında rahatlıkla uygulanabilmektedir.

Soğuk vulkanizasyon işleminde, sertleştirici ve sement olmak üzere iki komponentten oluşan yapıştırıcılar kullanılmaktadır. Ülkemizde soğuk vulkanize yapıştırıcı işleminde kullanılan yapıştırıcı ihtiyacının neredeyse tamamı ithal ürünler ile karşılanmaktadır. Piyasadaki bu soğuk vulkanize yapıştırıcıların da geç vulkanize olması ve sıcak preslemeye nazaran düşük yapışma özelliği göstermesi gibi yetersiz görünen özellikleri mevcuttur. Yapılan çalışmalarda soğuk vulkanize yapıştırıcıların bu dezavantajlarını gidererek piyasadaki endüstriyel ürünlerden daha yüksek mukavemet değerinde yapışma özelliği gösterecek ve aynı zamanda uygulama süresini de kısaltacak yeni bir ürün geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Ülkemizde lastik sektöründe kullanılan yapıştırıcılarda ithal oranı neredeyse % 100'dür. Bu nedenle, bu girdilerin fiyatlarının dünya piyasalarında dalgalanması, sektörün maliyet yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Lastik sektöründe bazı ilave yatırımlar yapılarak katma değeri yüksek yapıştırıcı ürünlerin üretilmesi ve ürün tiplerinin çeşitlenmesi lastik sektörünün dışa bağımlılığını azaltacak aynı zamanda sınırlı üreticisinin bulunması nedeniyle uluslararası pazarlara ulaşma şansı bulacaktır.

Piyasada kullanılmakta olan çoğu soğuk vulkanize yapıştırıcılarda çözücü olarak kanserojen etkiye sahip trikloretien kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında elde edilecek soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kanıtlanmış kanserojen etkisi olmayan çözücüler tercih edilmiştir. Aynı zamanda soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde ülkemiz için ciddi bir çevre atığı oluşturan mermer tozunun dolgu maddesi olarak kullanılması atıkların geri kazanımı anlamında büyük önem taşımaktadır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda ilk olarak, piyasadaki endüstriyel soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulamasında sıcaklık, basınç ve zaman parametrelerinin yapışma performansı üzerine etkileri incelenmiştir. İkinci aşamada, soğuk vulkanize yapıştırıcı üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada; kauçuk hamur karışımında kullanılan dolgu maddelerinin, reçinelerin, metal oksitlerin, hızlandırıcıların tür ve miktarlarının yapıştırıcıların yapışma performansına etkisi kayma gerilmesi testleri ile belirlenmiştir. Tez çalışmalarının son aşamasında ise en iyi yapışma performansı gösteren soğuk vulkanize yapıştırıcılara ait reçeteler esas alınarak yapıştırıcı formülasyonları geliştirilmeye çalışılmıştır. Geliştirme reçeteleri sonucu elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların piyasadaki endüstriyel yapıştırıcılardan çok daha yüksek mukavemet değerinde yapışma özelliği gösterdiği ve aynı zamanda uygulama süresini kısaltacak özellikte olduğu görülmüştür.

2. KONVEYÖR BANTLAR VE TAMİR YÖNTEMLERİ

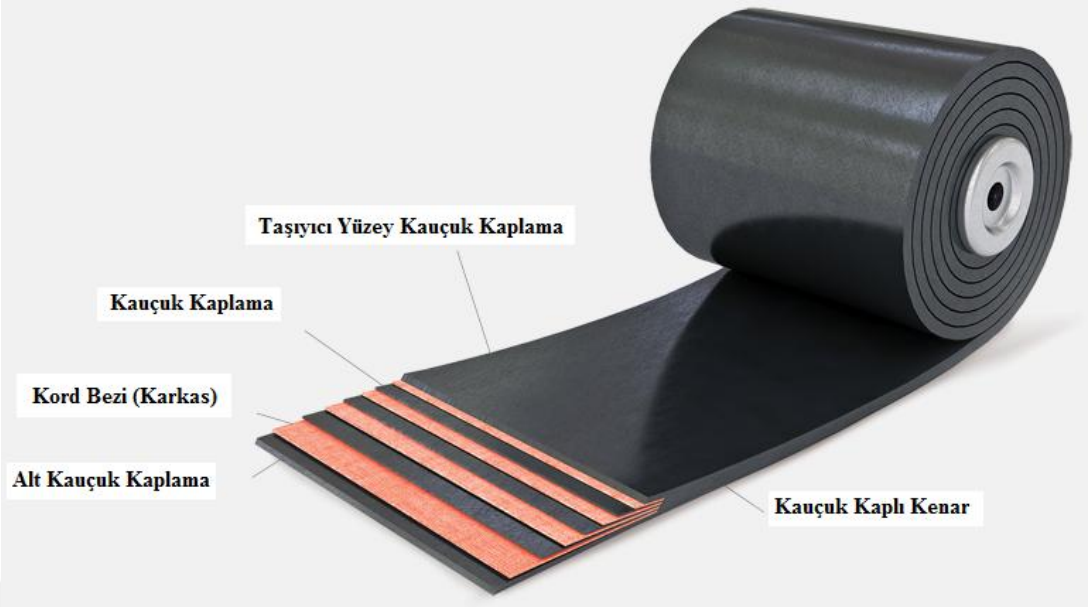
2.1. Konveyör Bantlar ve Genel Özellikleri

Konveyör bantlar, çeşitli malzemelerin bir yerden bir yere taşınmasında kullanılan genellikle kauçuk esaslı ve kord bezli taşıma malzemeleridir. Her türlü arazi koşuluna ve taşımacılık yapılacak olan mekana kurulabilme özelliğine sahip olan bantlı konveyörler günümüzde özellikle maden cevherleri, kömür, kum ve tahıl gibi malzemelerin taşınmasında önemli bir taşıma alanı bulmuştur (Şekil 2.1). Konveyör bantlar kullanılacakları yere göre çeşitli malzemelerden üretimleri yapılmaktadır. Kauçuk esaslı bantlar, poliüretan bantlar, polivinil klorü bantlar, silikon bantlar olmak üzere çeşitleri bulunmaktadır.



Şekil 2.1. Konveyör bant uygulamaları.

Konveyör bantlar karkas ve kaplama kauçuk kısmı olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.2). Karkas yapı yükü çeken kısımdır. Kauçuk kısım ise banda dış görünümünü veren ve dış etkilere maruz kalan kısımdır. Bandın kauçuk kısmının alt kat kalınlığı ile üst kat kalınlığı farklı olabilir. Bant sıyırıcı üst kısımda çalıştığından, bu kısım daha fazla darbeye ve aşınmaya maruz kaldığından üst katın kalınlığı fazla olur (Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş., 2014).



Şekil 2.2. Konveyör bantın yapısı (Arlite Co. Ltd., 2017).

2.2. Konveyör Bant Tipleri

Konveyör bantlar; karkasına, kaplamasına ve tırmanma açısına göre üç grupta sınıflandırılmaktadır.

Karkasına Göre Bantlar

- **Tekstil Bantlar:** Pamuk dokulu bantlar, polyamit dokulu bantlar, polyester dokulu bantlar, aramit dokulu bantlar.
- **Çelik Bantlar:** Çelik halat bantlar, çelik örgü bantlar.

Kaplamasına Göre Bantlar

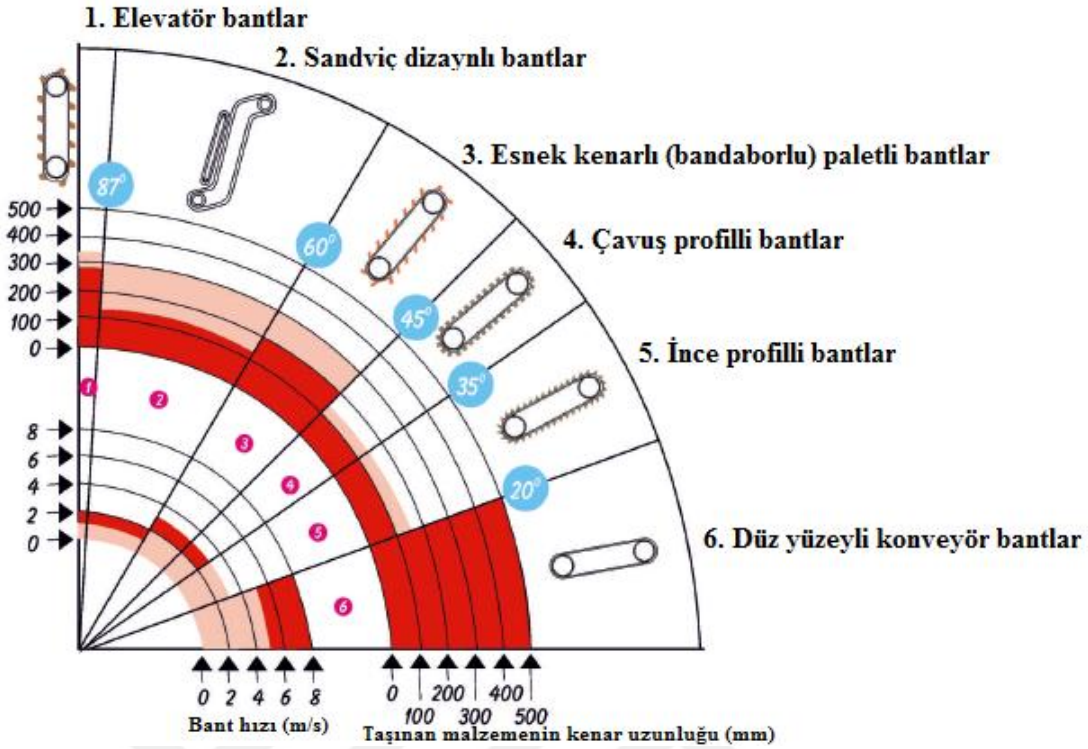
- **Aşınmaya Dayanıklı Bantlar:** Genellikle tabii kauçuk esaslı olup darbelere, aşınmaya, ozana ve oksijene dayanıklıdır. Yağ, alkali ve asitli ortamlarda kullanılmaz. İri taneli ve aşındırıcı malzemelerin zor çalışma şartlarında taşınmasında kullanılır. Maksimum çalışma sıcaklığı 70°C'dir. Genellikle kullanıldığı yerler; çimento fabrikaları, limanlar, taş ocakları, karayolları, enerji santralleri, şeker fabrikaları, kağıt fabrikaları, kömür madenleri ve demir çelik fabrikalarıdır.
- **Aleve Dayanıklı Bantlar:** Kloropren kauçuk esaslı kaplama olup yanmaya karşı dayanıklıdır. Aşınmaya dayanıklı bantlara göre zor çevre şartlarına uyum

sağlarlar. Maksimum çalışma sıcaklığı 100°C olup, genellikle yeraltı maden ocaklarında kullanılır.

- **Isıya Dayanıklı Bantlar:** Genellikle etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuktan üretilirler. Sıcak malzemelerin taşınmasında kullanılırlar. Taşınabilecek malzeme sıcaklığı 100-400°C'dir. Asitlere, oksijene, suya, ozona dayanıklıdır. Genellikle kullanıldığı yerler; tuğla fabrikaları, dökümhaneler, demir çelik fabrikaları, çimento fabrikaları ve kiraç ocaklarıdır.
- **Yağa Dayanıklı Bantlar:** Nitril kauçuk esaslıdır. Grese, yağa, asite, aromatik ve alifatik hidrokarbonlara dayanıklıdır. Maksimum çalışma sıcaklığı 90°C'dir. Genellikle kullanıldığı yerler cam ve gübre fabrikalarıdır (Özer Konveyör Band Sanayii ve Ticaret A.Ş., 2013).

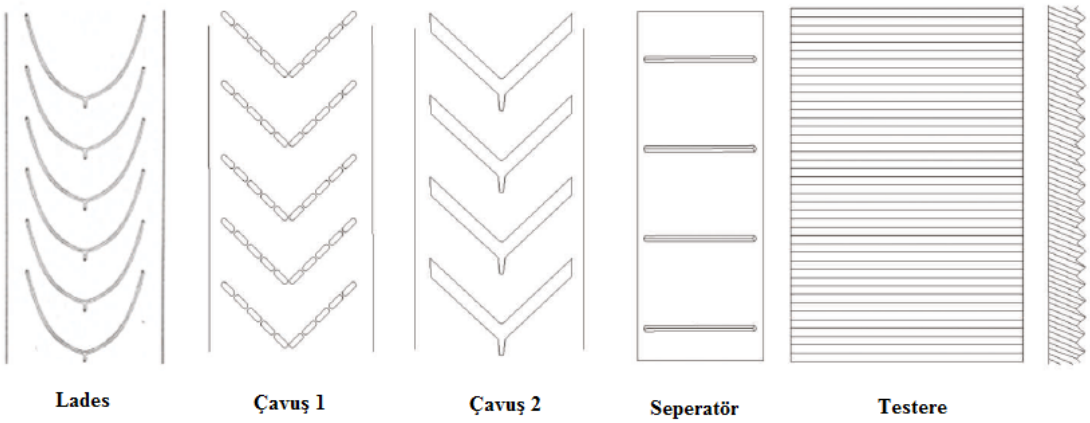
Tırmanma Açısına Göre Bantlar

- **Düz Yüzeyli Konveyör Bantlar:** 20°C'ye kadar,
- **İnce Profilli Bantlar:** 20-35° arası,
- **Çavuş Profilli Bantlar:** 35-45° arası,
- **Esnek Kenarlı (Bandaborlu) Paletli Bantlar:** 45-60° arası,
- **Sandviç Dizaynlı Bantlar:** 60-87° arası,
- **Elevatör Bantları:** 87-90° arası (Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş., 2014).



Şekil 2.3. Tırmanma açısına göre konveyör bant tipleri (Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş., 2014).

Bu üç sınıflandırmanın dışında konveyör bantları ayrıca yüzey profillerine göre de ayırmak mümkündür. Konveyör bantların üst yüzeyi pürüzsüz ya da kullanımına göre değişik desende olabilmektedir. Şekil 2.4'de yüzey profiline göre bant tipleri gösterilmiştir (Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş., 2014).



Şekil 2.4. Yüzey profiline göre konveyör bant tipleri.

2.3. Konveyör Bant Tamir Yöntemleri

Uzun mesafe ve büyük kapasitelerde çalışabilen konveyör bantların en zayıf olduğu bölgeler ek yerleridir. Uzun ömürlü kullanım için, kaliteli ve doğru uygulanmış eklemeler yapılması gerekir. Günümüzde kauçuk konveyör bantların ekleme işleminde aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır:

- Sıcak Vulkanizasyon

Konveyör bantlar için en iyi ekleme sistemi, uygun koşullarda iyi bir makina ve kalifiye personelle yapılan sıcak vulkanizasyondur (Şekil 2.5). Montaj süresinin uzunluğu ve her zaman uygun hava ve çevre koşullarının sağlanamaması sıcak vulkanizasyon işleminin en büyük dezavantajıdır. Durdurulması mümkün olmayan sürekli prosesler için kullanımı uygun değildir.

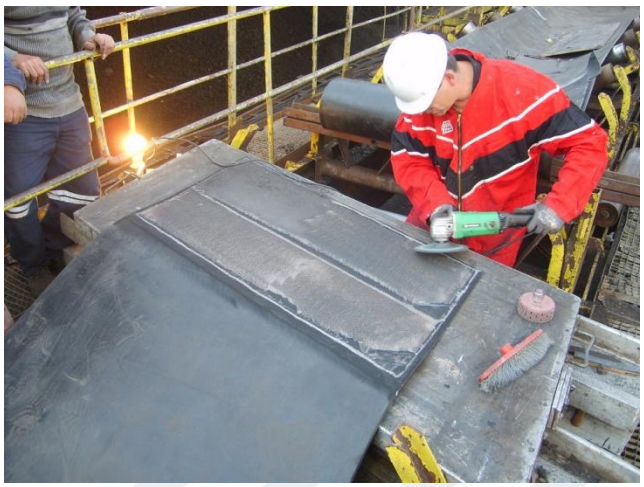


Şekil 2.5. Konveyör bantların pres kullanılarak sıcak vulkanizasyon ile eklenmesi (Flexco, 2015).

- Soğuk Vulkanizasyon

Konveyör bantların soğuk vulkanizasyon ile yapıştırılması işleminde soğuk vulkanize yapıştırıcılar kullanılmaktadır. Bu yapıştırıcılar ile ek yeri ve onarım işlemleri, ısıtıcı aparatlara ihtiyaç duymaksızın bantın kullanıldığı işletme koşullarında gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, soğuk vulkanize yapıştırıcılar konveyör bantların eklenmesi ve tamiratının yanı sıra bandobar ve paletlerin yapıştırılmasında, tambur

kaplanmasında ve daha pek çok kauçuk yapıştırma işleminde kullanılmakta ve sıcak vulkanizasyona bir alternatif oluşturmaktadır.



Şekil 2.6. Konveyör bantların soğuk vulkanizasyon ile eklenmesi (SC Top Rubber Service SRL, 2013).

- Mekanik Ekleme

Bantların eklenmesinde kullanılan mekanik ekler sıcak veya soğuk vulkanizasyona imkan olmayan durumlarda uygulanmaktadır (Şekil 2.7). Ani yırtıkları ve kesikleri tamir etmede mekanik ekleme tercih edilebilir ancak ilk planlı durdurmada vulkanizasyon ekleme ile tekrardan tamir edilmeleri gerekir.



Şekil 2.7. Konveyör bantların mekanik ekler ile birleştirilmesi (Flexco, 2015).

3. YAPIŞTIRICILAR

3.1. Genel Yapıştırıcı Formülasyonları

Genel olarak yapıştırıcılar, organik polimerik maddeler ile inorganik esaslı maddelerin karışımından oluşmaktadır. Ancak yapıştırıcılarda esas yapışmayı sağlayan organik polimerik maddelerdir. Bu polimerik maddelerin yanı sıra yapıştırıcı formülasyonlarında, yapıştırıcıdan istenen özelliklere bağlı olarak değişik fonksiyonları üstlenen organik ve inorganik maddeler kullanılmaktadır. Bir yapıştırıcı formülasyonunda bulunan maddeler:

- Polimerik madde

Çok az sayıda polimer tek başına yapıştırıcı formülasyonunda yer alır. Yapışma veya yapışkanlık bir yapıştırıcıdan istenen tek özellik değildir. Aynı zamanda yapıştırıcıların atmosferik şartlara, yüke, düşük ve yüksek sıcaklıklara dayanması ve uygulandığı malzemenin kullanım süresi boyunca kullanılması ve bahsedilen şartlara dayanması gerekir. Bu özellikleri tek bir polimerin yerine getirmesi her zaman mümkün olmadığından ana polimerin eksik taraflarını tamamlayacak maddelerin formülasyona katılması gerekir.

- Katalizör, sertleştirici, kürleme ajanı

Katalizör ve sertleştiriciler; yapıştırıcıların ana maddesi kadar önemli birer maddesi olup, polimerik maddelerin sertleşerek, çapraz bağlanarak, pişerek veya genel bir ifadeyle kür olarak yapışmayı kolaylaştıran maddelerdir. Katalizörler, kürleme ajanı olarak kür süresini kısaltmak, reçinelerin çapraz bağlanmalarını hızlandırmak maksadıyla çok az miktarda kullanılan ve kendileri reaksiyona girmeyen kimyasal maddelerdir. Katalizör olarak genellikle asitler, bazlar, tuzlar, kükürt ve kükürtlü bileşikler, peroksitler kullanılmaktadır. Sertleştiriciler ise kürleme işlemini arttırmak amacıyla kullanılırlar ve oluşan kimyasal reaksiyon sonunda ana polimerle birleşerek yapıştırıcının bir parçası olurlar. Formülasyonda kullanılan sertleştirici ve katalizör oranı, yapıştırıcının yapışma özelliklerini etkilemektedir.

- Yapışmayı arttırıcı madde

Plastiklerin yapışkanlıkla ilgili eksikliklerini gidermek veya yapışkanlıklarını arttırmak amacıyla yapıştırıcı formülasyonlarına yapışkanlığı takviye eden, arttıran ve geliştiren maddeler ilave edilir. Yapışmayı artıran maddeler, molekül ağırlığı düşük ve camsı geçiş sıcaklığı yüksek olan reçinelerdir. Molekül ağırlığının düşük olması, yapıştırıcının kolay akmasına ve zor olan yüzeylere yapışmasını sağlamaktadır. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı yapıştırıcının kohezyon gücünü artırmaktadır. Yapıştırıcı formülasyonlarında kullanılan yapışmayı arttırıcı reçineler seçilirken yapışmadan sorumlu olan polimerin camsı geçiş sıcaklığı reçinenin camsı geçiş sıcaklığından daha düşük olmalıdır. Yapıştırıcı formülasyonlarında kullanılan yapışmayı artıran maddeler; rosin ve rosin esterleri, politerpenler ve hidrokarbon reçinelerdir.

- Çözücü, seyreltici

Yapıştırıcıların büyük bir çoğunluğunu çözücüler oluşturur. Yapıştırıcıların en önemli özelliklerinden biri viskozitedir. Yapıştırıcıların kolay uygulanabilmesi ve yapıştırmadan sorumlu ana maddenin yapıştırılacak yüzeyin her noktasına taşınması ve her bölgesinde eşit miktarda bulunması çözücü ve seyrelticiler ile mümkün olmaktadır. Bundan dolayı yapıştırıcı üretiminde çözücü ve seyreltici seçimi son derece önem taşımaktadır.

- Reaksiyonu hızlandırıcı, yavaşlatıcı, geciktiren maddeler

Reaksiyonu hızlandıran ve yavaşlatan veya durduran maddeler, yapıştırıcının kür işlemini etkileyen maddelerdir. Hızlandırıcı ve yavaşlatıcılar reaksiyonun hızını kontrol ederler.

- Modifiye eden maddeler (dolgu maddeleri, plastikleştiriciler, uzatıcı, antioksidant)

Modifiye edici maddeler olarak adlandırılan dolgu maddeleri, plastikleştiriciler, incelticiler, antioksidant ve stabilizatörler yapıştırıcılarda her biri ayrı bir amaç için kullanılır. Plastikleştiriciler, yapıştırıcılara yumuşaklık kazandırarak kırılgan olmalarını önlemektedir. Antioksidantlar yapıştırıcıları oksijene, ısı ve ultraviole stabilizatörleri ise

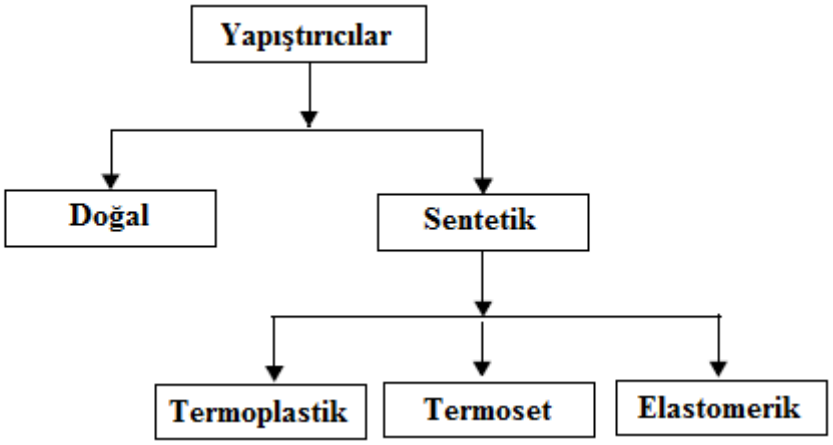
yapıştırıcıları ısı ve ultraviole ışınlarına karşı koruyarak daha uzun ömürlü olmalarını ve yapışkanlıklarını uzun süre sürdürmelerini sağlarlar (Kaya, 2004).

3.2. Yapıştırıcıların Sınıflandırılması

Polimerik maddelerin yapıştırma özelliklerinden yararlanılarak sayısız ve farklı özelliklerde yapıştırıcı üretmek mümkündür. Yapıştırıcıların genel kabul görmüş bir sınıflandırması yoktur. Ancak yapıştırıcıları basit bir şekilde Şekil 3.1'de gösterildiği gibi doğal kaynaklardan veya sentetik yollarla elde edilmelerine göre ayırmak mümkündür. Bu sınıflandırmanın yanı sıra yapıştırıcılar kimyasal bileşimine, fonksiyonlarına, fiziksel durumlarına, uygulama ve kürlenme özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır.

3.2.1. Kaynağına göre yapıştırıcılar

Kaynağına göre yapıştırıcılar doğal yapıştırıcılar ve sentetik yapıştırıcılar olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Yapıştırıcıların sınıflandırılması.

Doğal yapıştırıcılar; bitkisel veya hayvansal kökenli su bazlı yapıştırıcılar olup çoğunlukla suda çözünürler. Bu grup yapıştırıcılar; kazein, albumin, nişasta, reçine, şellak, kitosan vb. organik maddeleri içerirler. Kullanım alanları çoğunlukla kağıt, mukavva, folyo ve hafif ahşap yapıştırma ile sınırlıdır. Bu yapıştırıcıların, maliyeti düşük, uygulanabilirliği kolay ve depolama süreleri uzundur. Hızlı yapışırlar ancak düşük yapışma performansı gösterirler.

Sentetik yapıştırıcılar; doğal yapıştırıcılar dışında kalan termoplastik, termoset, elastomerik ve polimer karışımlarını içeren tüm yapıştırıcıları içerir. Yapısal yapıştırıcıların tümü sentetiktir.

3.2.2. Kimyasal bileşimine göre yapıştırıcılar

Kimyasal bileşimine göre sentetik yapıştırıcılar; termoset, termoplastik, elastomerik veya bu türlerin karışımlarından oluşan yapıştırıcılar olmak üzere dört grupta sınıflandırılmaktadır.

3.2.2.1. Termoset yapıştırıcılar

Termoset yapıştırıcılar ilk kürlenme sonrası tekrardan ısıtılıp eritilemeyen malzemelerdir. Yapıştırıcı türüne bağlı olarak oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıklarda kimyasal reakisyon ile kürlenme gerçekleşir. Bazı termoset yapıştırıcılar için büyük basınçlar gerekirken bazıları için temas basıncı yapışma için yeterlidir. Bazen uygulamayı kolaylaştıracak çözücüler eklenir. Bu yapıştırıcılar genellikle çözücü içermeyen sıvı, macun ve katı halde bulunurlar.

Termoset yapıştırıcılar tek veya iki komponentli sistemler halinde bulunurlar. Tek komponentli yapıştırıcılar genellikle yüksek sıcaklıklarda kürlenir ve raf ömürleri sınırlıdır. İki komponentli yapıştırıcıların ise raf ömürleri daha uzundur ve genellikle oda sıcaklığında yavaş bir şekilde, kısmen daha yüksek sıcaklıklarda ise daha hızlı kürlenirler. Bu yapıştırıcıların dezavantajı homojen bir karışım elde edebilmek için dikkatli ölçüm ve karıştırma gerektirmeleridir. İki komponent karıştırıldıktan sonra kullanım süreleri sınırlıdır.

Termoset reçine yapıştırıcılar, kürlendiklerinde yoğun bie biçimde çapraz bağlandıklarından, ısı ile ergimez ve organik çözücülerde çözünmezler. Yüksek sıcaklıklarda yük altında elastik deformansları düşüktür. Yapışma sırasında oluşan bağlar 93-260°C sıcaklıklara dayanabilir. Çoğu malzemeye uygulanabilir ve yapısal yapıştırıcı olarak kullanılırlar. Başlıca termoset yapıştırıcılar Çizelge 3.1'de verilmiştir (Landrock ve Ebnesajjad, 2008).

3.2.2.2. Termoplastik yapıştırıcılar

Termoplastik yapıştırıcıların kürlenmesi sırasında çapraz bağlanma gerçekleşmez ve eritilince herhangi bir kimyasal reaksiyona uğramadan erime öncesi özelliklerini korurlar. Tek bileşenli sistemlerdir. Solüsyon veya dispersiyon halinde olan yapıştırıcılarda, çözücü veya su fazının buharlaşmasıyla termoplastik madde bir film halinde yüzeyde kalarak yapışmayı sağlar. Eriyik fazdaki yapıştırıcılar ise soğuma ile sertleşerek yapışma sağlarlar. Genel ev eşyalarında kullanılan ahşap yapıştırıcılar termoplastik emülsiyonlar olup emülsiyon içerisindeki suyun buharlaşması ile sertleşirler. Genellikle ahşap, deri, plastik, kağıt vb. metalik olmayan malzemelerin yapıştırılmasında kullanılırlar. Başlıca termoplastik yapıştırıcılar Çizelge 3.1'de verilmiştir (Landrock and Ebnesajjad, 2008).

3.2.2.3. Elastomerik yapıştırıcılar

Elatomerik yapıştırıcılar doğal ya da sentetik polimer esaslı yapıştırıcılardır. Çok iyi tokluk ve uzama özelliğine sahiptirler. Elastomerik yapıştırıcılar organik çözücülerde çözünmüş olarak, lateks cement, dispersiyon, basınca duyarlı şeritler ve tek veya çok komponentli çözücü içermeyen sıvı ve macun halinde bulunurlar. Kürlenme biçimi, yapıştırıcının türüne ve bulunduğu faza bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu yapıştırıcılar değişik uygulamalara yönelik olarak fomülüze edilebilmektedir. Genellikle yüksek derecede esneklik ve ayrılma kuvveti göstermesi gerekecek alanlarda kullanılır.

Elatomerik yapıştırıcılar tamamen erimezler. Bağ kuvvetleri nispeten düşüktür, ancak esneklikleri yüksektir. Bu yapıştırıcıların çoğu sentetik reçineler ile işlem sonrası kauçuk, tekstil, folyo, kağıt, deri ve plastik filmlerin yapıştırılmasında kullanılmaktadır. Başlıca elatomerik yapıştırıcılar Çizelge 3.1'de verilmiştir (Landrock and Ebnesajjad, 2008).

3.2.2.4. Polimer karışımlarından oluşan yapıştırıcılar

Reçinelerin bir termoset reçineyle veya termoplastik polimerle veya bir elastomerle bir araya getirilmesiyle oluşturdukları yapıştırıcılardır.

Yüksek mukavemeti nedeniyle seçilen termoset reçineler, daha esnek ve dayanıklı hale gelmesi için ikinci bir reçine ile biraraya getirilir. Bu yapıştırıcılar her iki bileşenin de önemli özelliklerini taşır. Genellikle çözücü bazlı çözelti veya film halindedirler.

Bazı epoksi bileşikleri dışında, kürlenmeleri için genellikle ısı ve basınç gereklidir. Polimer karışımlarından oluşan yapıştırıcıların çoğu çözücü bazlı dispersiyon veya tamamen katı formdadır. Bu yapıştırıcıları içeren polimer kendi özelliğini korur. Ancak polimerler birbirlerinin eksik taraflarını tamamlarken birbirlerinin fiziksel özelliklerini değiştiriler. Bu nedenle dengeli bir özellik kombinasyonuna sahiptirler. Geniş sıcaklık aralıklarında diğer yapıştırıcılara nazaran daha yüksek yapışma mukavemeti gösterirler. Uygulandıkları yerde yükü paylaşmaları ve taşımaları nedeniyle yapısal yapıştırıcı olarak adlandırılırlar.

Metal, seramik, cam ve termoset plastiklerin yapıştırılmasında kullanılırlar. Yüksek sıcaklıklarda ve yüksek mukavemet gerektirecek uygulamalarda kullanılabilirler. Başlıca polimer karışımlarından oluşan yapıştırıcılar Çizelge 3.1'de verilmiştir (Landrock and Ebnesajjad, 2008).

Çizelge 3.1. Kimyasal bileşimine göre yapıştırıcı çeşitleri.

Termoset Yapıştırıcılar	Siyanoakrilatlar, Poliester, Üre Formaldehit, Melamin Formaldehit, Resorsinol, Resorsinol-fenol-formaldehit, Epoksi, Poliimid, Polibenzimidazol, Akrilik, Akrilik asit diester
Termoplastik Yapıştırıcılar	Selüloz asetat, Selüloz asetat bütirat, Selüloz nitrat, Polivinil asetat, Polivinil klorür, Poliviniliden klorür, Polivinil asetal, Polivinil alkol, Poliamid, Akrilik, Fenoksi
Elastomerik Yapıştırıcılar	Doğal kauçuk, Rejenere kauçuk, Butil kauçuk, Poliizobütilen, Nitril kauçuk, Stiren-butadien kauçuk, Poliüretan, Polisülfür, Silikon, Neopren
Polimer Karışımlarından Oluşan Yapıştırıcılar	Epoksi-fenolik, Epoksi-polisülfür, Epoksi-naylon, Nitril-fenolik, Neopren-fenolik, Vinil-fenolik, Polivinil asetal-fenolik

3.2.3. Fonksiyonlarına göre yapıştırıcılar

Yapıştırıcılar, fiziki ve kimyasal yapılarında birtakım değişiklikerin olması sonucu yapıştırma fonksiyonlarını yerine getirmektedir. Bu değişiklikleri sağlayan etkenler yapıştırıcının katılaşması sonucu yapışmasını sağlarlar. Kimyasal reaksiyon, yapıştırıcının pişmesi, sertleşmesi, çapraz bağlanması, vulkanize olması sonucunda katılaşması şeklinde gerçekleşir ve bu işlem küring olarak adlandırılır. Kürüng işlemi sonucunda yapıştırıcı kendinden beklenen yapışmayı sağlamaktadır (Kaya, 2004).

Yapısal yapıştırıcılar, kimyasal olarak reaksiyona girerek kuvvetli yapışma sağlayan yapıştırıcılardır. Birincil fonksiyonları yapıları bir arada tutmak ve büyük yüklere karşı direnç göstermeleridir. Çizelge 3.2'de yapısal yapıştırıcılarda kullanılan başlıca yapıştırıcı madde ve kürleyici çeşitleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Yapısal yapıştırıcılarda kullanılan yapıştırıcı madde ve kürleyiciler.

Yapıştırıcı Madde	**Kürleyici**
Epoksi	Sertleştirici
Değişime uğramış veya karışım halinde epoksi	Naylon
Değişime uğramış veya karışım halinde fenolik	Fenolik
Poliaromatik	Polisülfür
Poliester	Resorsinol formaldehit
Poliüretan	fenol formaldehit
Anaerobik	Melamin formaldehit
Siyanoakrilat	Üre formaldehit
Değişime uğramış akrilik	Nitril
Neopren (kloropren)	Vinil
Nitril (akrilonitril-butadien)	Neopren
Polisülfür	

Yapısal olmayan yapıştırıcıların ise büyük yüklere karşı dayanması beklenmez sadece malzemenin belli bir yere tutturulmasında kullanılırlar. Bu grup yapıştırıcılar "tutucu yapıştırıcılar" olarak da adlandırılmaktadır. Örnek olarak ofis uygulamalarında

kağıdı kağıda yapıştırmak için kullanılan kauçuk sementleri verilebilir (Landrock and Ebnesajjad, 2008).

3.2.4. Fiziksel durumunlarına göre yapıştırıcılar

Yapıştırıcıları sıvı, toz, film veya macun halinde olmak üzere bulundukları fiziksel durumlara göre sınıflandırmak mümkündür. Yapıştırıcıların bu fiziksel durumları genellikle nasıl uygulanacağını da belirler.

Sıvı yapıştırıcılar, suda veya bir organik çözücüde çözünmüş olarak veya sıvı içerisinde emülsiyon veya dispersiyon halinde bulunurlar. Bu yapıştırıcılar değişik viskozitelerde bulunmakta olup püskürterek, fırçalayarak veya rulo gibi mekanik yayıcılar ile kolayca uygulanır.

Pasta veya macun halinde olan yapıştırıcılar, daha yoğun ve yüksek viskoziteye sahip olup akma eğilimi düşük olduğundan düşey yüzeylere uygulanabilmektedir. Bu yapıştırıcılar aynı zamanda sızdırmazlık ve dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Bant ve film halinde bulunan yapıştırıcılar, düzgün bir yapışma yüzeyi sağlarlar. Bu yapıştırıcıların avantajı uygulama kolaylığıdır. Bir kağıt veya film üzerine sürülmüş olan yapıştırıcı uygulanacak alana aktarılarak yapışmayı sağlamaktadır.

Toz veya granül halde bulunan yapıştırıcılar katı halde bulnurlar. Bu yapıştırıcıların uygun çözücü ile çözündürülerek sıvı hale getirilmesi veya ısı ile eritilerek aktif hale getirilmesi gerekmektedir.

3.2.5. Uygulama ve kürlenme özelliklerine göre yapıştırıcılar

Yapıştırıcı formülasyonlarında çok çeşitli malzemenin kullanılabilir olması, kullanım yerinin gerektirdiği her türlü şartı karşılayan değişik özellikte yapıştırıcıların elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Termoplastik, termoset ve elastomerik maddelerin her birinin sayısız çeşidinin bulunması ve her birinin değişik özelliklere sahip olması yapıştırıcı türlerinin çoğalmasına sebep olmaktadır. Bu çeşitlilik içerisinden amaca uygun yapıştırıcı seçimi oldukça güçtür. Bu nedenle yapılan sınıflandırmada yapıştırıcılar; hot melt yapıştırıcılar, kontak türü yapıştırıcılar, reaktif yapıştırıcılar ve basınca duyarlı yapıştırıcılar olmak üzere dört gruba ayrılmıştır. Bu

sınıflandırma aynı zamanda yapışmanın nasıl sağlandığının da bir göstergesi olup yapıştırıcıların tümünü kapsamaktadır.

Hot melt yapıştırıcılar, normal oda sıcaklığında tamamen katı halde bulunan termoplastik maddelerin oluşturduğu yapıştırıcılardır. Bu yapıştırıcılar, yapışkan maddenin bir çözücüde çözünmesi, bir sıvı içerisinde dağılması veya katı haldeki yapışkanın ısıtılarak sıvı hale getirilmesi sonucu uygulanır. Yapıştırıcılardan bazıları soğuyarak, bazıları çözücü buharlaşıp yapıştırıcı kuruduktan sonra ve bazıları yapışkan maddenin uygulanmasından sonra reaksiyona girerek veya polimerize olarak etkin olup yapışmayı sağlarlar. Hot melt yapıştırıcılar band, şerit, film, granül, silindir vb. değişik geometrik şekilde hazırlanabilirler ve kitap yapıştırma, kağıt ve ambalaj işlerinde, ayakkabı topuğu yapıştırma, deri, kauçuk, tekstil, plastik ve seramik malzemelerin yapıştırılmasında kullanılırlar. Hot melt yapıştırıcıların avantajları, yapıştırıcı, ambalaj ve nakliye maliyetinin düşük olması, hızlı yapışma sağlaması, depolama süresinin uzun olması ve sudan, rutubetten etkilenmemesidir. Ancak bu yapıştırıcıların üstünlüklerine rağmen bazı dezavantajları bulunmaktadır. Tatkibat için özel ekipman gerektirir ve yapışma gücü sınırlıdır.

Kontak türü yapıştırıcılar, çözelti halinde olup yapıştırılacak her iki malzemenin birleştirilecek yüzeylerine fırça ile veya püskürtülerek sürülür. Çözücünün buharlaşması beklenir, iki yüzey birleştirilir ve hafif bir baskı ile iki malzeme birleştirilmiş olur. Kontak türü yapıştırıcılarda daha çok elastomerler kullanılır. Polikloropren, poliüretanlar, bütadienin stiren ve akrilonitril ile yaptığı kopolimeri-nitril kauçuğu en çok kullanılan elastomerlerdir. Bu yapıştırıcılar doğal ve sentetik kauçukları, alüminyum folyoları ve vulkanize olmuş kauçuğu metallere yapıştırmada kullanılmaktadır.

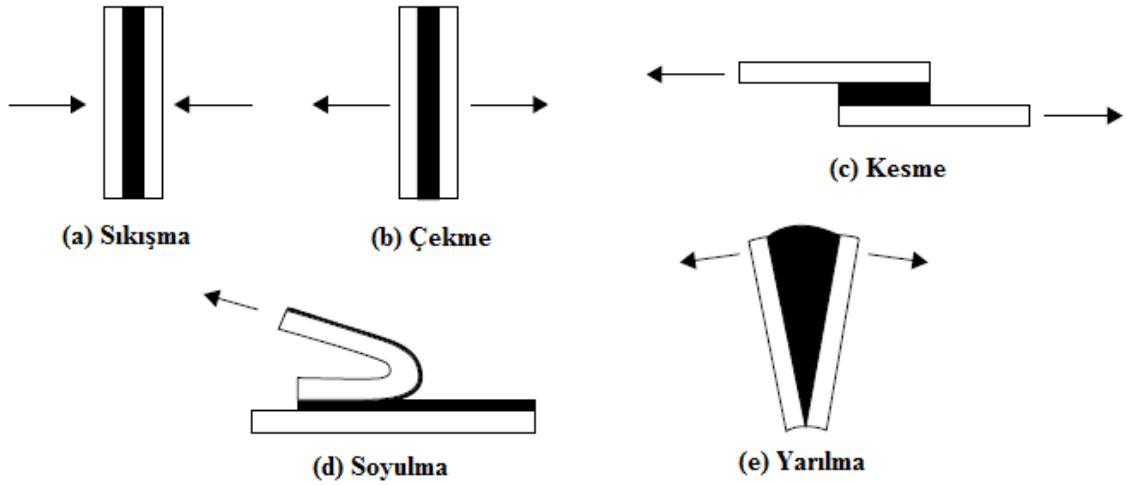
Reaktif yapıştırıcılar veya iki polimerli yapıştırıcılar, kimyasal reaksiyonlar sonucu yapışma sağlayan termoset türü yapıştırıcılardır. Kimyasal reaksiyonun başlaması için sıcaklık gibi bazı etkenlere ihtiyaç duyulur. Ancak sıcaklık yalnız başına reaksiyonu başlatmak için yeterli olmayıp sıcaklığın yanı sıra katalistin kullanılması daha hızlı reaksiyon gerçekleşmesine yardımcı olur. Bu tür yapıştırıcılar polimerizasyon, çapraz bağlanma, vulkanizasyon gibi mekanizmalarla kimyasal reaksiyona girerek yapışma sağlamaktadır. Bu mekanizların gerçekleşmesi için

genellikle yapıştırıcı sisteme katalist, sertleştirici, küring ajanı ve vulkanizasyon ajanları ilave edilir. Reaktif yapıştırıcılar, yapısal yapıştırıcılar olarak da bilinir ve metalleri, aluminyum ve metal alaşımlarını, seramik, cam, metal oksitleri ve termoset plastikleri yapıştırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Basınca duyarlı yapıştırıcılar, elastomer ve termoplastik bazlı sıvı ve katı halde bulunan yapıştırıcılardır. Oda sıcaklığında kalıcı yapışkanlık verirler ve kuvvetli bir şekilde farklı yüzeylere hafif bir baskı ile yapışırlar. Basınca duyarlı yapıştırıcılar diğer yapıştırıcılardan farklı olarak yapışma ile herhengi bir değişikliğe uğramazlar ve fiziksel formlarını korurlar. Bu nedenle, bu yapıştırıcıları yapıştırıldıkları yerden ayırıp başka yerlere yapıştırmak münkündür. Kağıt, cam, tahta, metal yüzey, plastik, deri, cilt ve benzer yüzeylere kolaylıkla yapışabilmektedir. Bu yapıştırıcıların yapımında genellikle doğal ve sentetik kauçuk, poliizobütilen, stiren-bütadien kauçuk, bütil kauçuğu, bazı kloropren kauçukları, akriliik esterleri, silikon kauçuğu, etilen-vinil asetat kopolimeri, polivinil asetat, polivinil eter polimerleri ve blok kopolimerleri kullanılmaktadır (Kaya, 2004).

3.3. Yapıştırıcıların Temel Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi

Yapıştırıcıların uygulandığı ek yerine sıkışma, çekme, kesme, soyulma ve yarılma olmak üzere beş farklı yük türü etki etmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Yapıştırıcı uygulanan alanda oluşan farklı yük türleri.

Sıkışma: İçeri doğru baskı altında kopmaya karşı direnci gösterir. Yapıştırıcıların sıkışma direnci genellikle yüksektir.

Kesme: Bu tür yükleme bütün yapıştırılan alan boyunca eşit bir gerilme oluşturur. Bu durumda ek yeri en avantajlı konumdadır. Ek yeri kopmasına karşı en yüksek direnç gösterecek ekonomik bir ek sağlanmış olur. Mümkün oldukça yükün çoğu ek yerine kesme yükü olarak iletilmelidir.

Çekme: Çekme ve kesmede ek yerine uygulanan yükleme gerilimleri benzerdir. Kesmede olduğu gibi gerilim yapışma alanına eşit olarak dağılır.

Soyulma: Bu tür yükleme esnasında yapıştırılan yüzeylerden biri veya her ikisi de esnek olmalıdır. Ek yeri çok geniş veya yük çok küçük olmadıkça, ek yeri sınır çizgisine çok büyük gerilme uygulanacak ve bağ kopmaları meydana gelecektir. Ek yerinde bu tür yüklemeden mümkün olduğunca kaçınılmalıdır.

Yarılma: Soyulmaya benzer ve esnek olmayan sert bağlı birleşim yerlerinin ucundan uygulanan kuvvetler yapıştırılan kısımların birbirinden ayrılmasına neden olur. Gerilim çekmede olduğu gibi eşit dağılım göstermeyip yapıştırılan kısmın bir ucunda yoğunlaşmıştır. Bu gerilimi gidermek için büyük yapışma alanı gerekir ve bu da daha maliyetli bir yapışma oluşturmaktadır (Landrock ve Ebnesajjad, 2008).

3.4. Türkiye'de Yapıştırıcı İthalat ve İhracatı

Kimya sanayii, pek çok sektöre ara mal ve hammadde temin eden bir sanayi dalı olarak ekonomilere öncülük etmektedir. Kimya sektörü içerisinde plastik ve kauçuk ürünleri önemli bir yere sahiptir. Kimya sektöründe çalışanların % 64,6'sı ve girişimcilerin % 53,5'i plastik ve kauçuk ürünleri imalatı sektöründe faaliyet göstermektedir (Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014).

Kimya sektörü ithalata bağımlı bir sektör olup kullanılan hammaddenin yüzde 70'i ithal edilmekte, % 30'u ise yerli üretimle karşılanmaktadır. Plastik üretimin ana girdisi % 90 oranında petrokimya sektöründen sağlanmaktadır. Petrokimya sektörü ise büyük ölçekli, sermaye ve teknoloji yoğun bir sektördür. Plastik ve kauçuk sektörü %

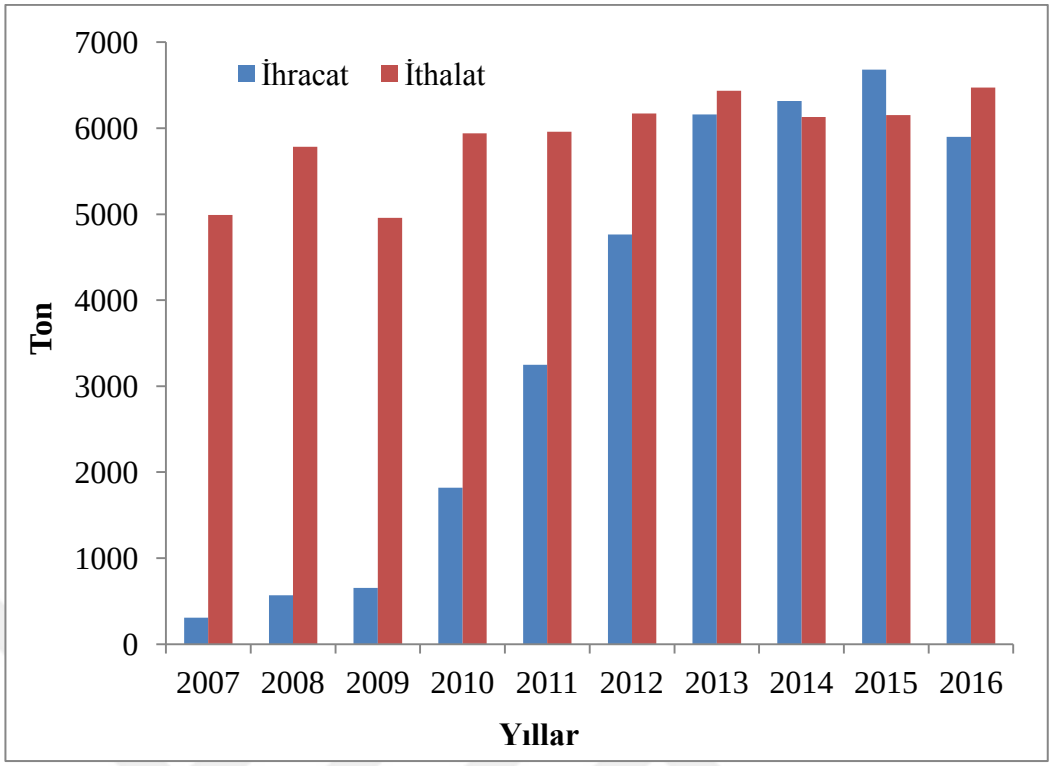
90'ın üzerinde ithalata bağımlı bir sektördür (Türkiye Cumhuriyeti-Ekonomi Bakanlığı, 2016).

Çizelge 3.3'de Türkiye 2016 yılı yapıştırıcı türlerinin ithalat ve ihracat miktarları verilmiştir. Yapıştırıcı türlerinde toplam ithalat değeri 503.425.899 TL iken ihracat değeri 191.881.760 TL olmuştur (Türk İstatistik Kurumu, 2017).

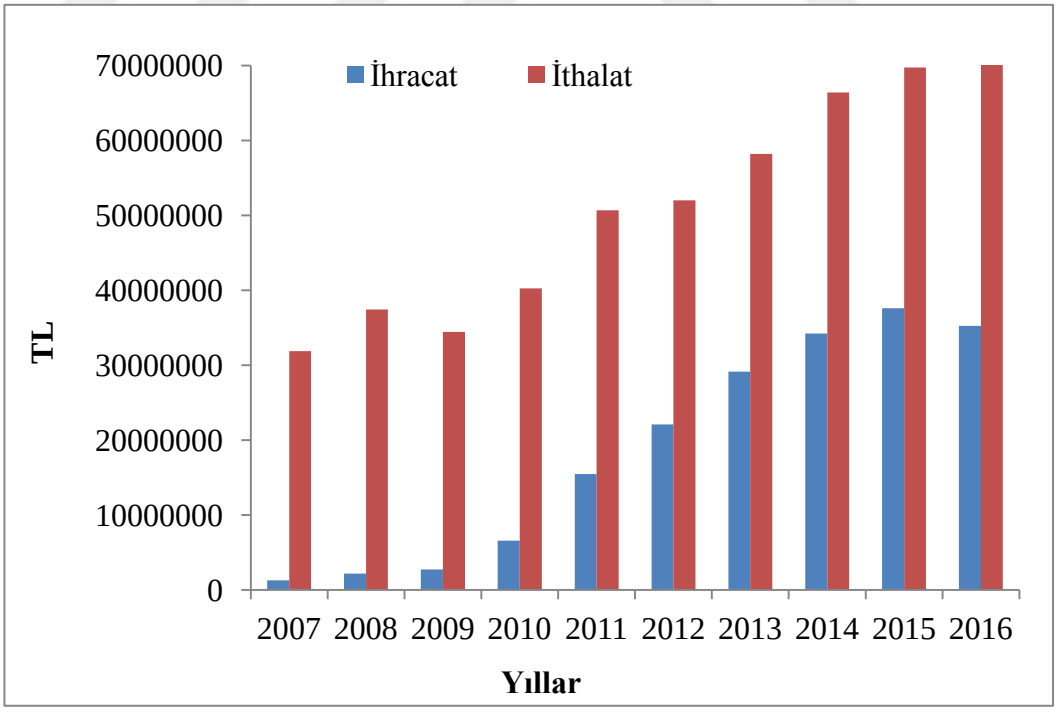
Çizelge 3.3. Türkiye 2016 yılı yapıştırıcı ithalat ve ihracat miktarları.

Yapıştırıcı Türü	İhracat (kg)	İhracat (TL)	İthalat (kg)	İthalat (TL)
Çözücü içeren kauçuk/plastik esaslı yapıştırıcı	5.900.905	35.265.568	6.474.278	74.573.519
Ahşap malzeme için polivinil esatat esaslı emilsiyonlar (yapıştırıcı); kauçuk/plastik esaslı	901.062	2.882.305	170.605	884.487
Ahşap malzeme için sentetik reçineli yapıştırıcı; kauçuk/plastik esaslı	39.218	376.968	208.156	825.683
Çimento esaslı fayans, seramik ve döşeme plağı için yapıştırıcılar	73.864.263	51.338.880	50.461.790	13.230.603
Diğer yapıştırıcı; kauçuk/plastik esaslı	14.155.401	102.018.039	40.699.893	413.911.607
TOPLAM	**94.860.849**	**191.881.760**	**98.014.722**	**503.425.899**

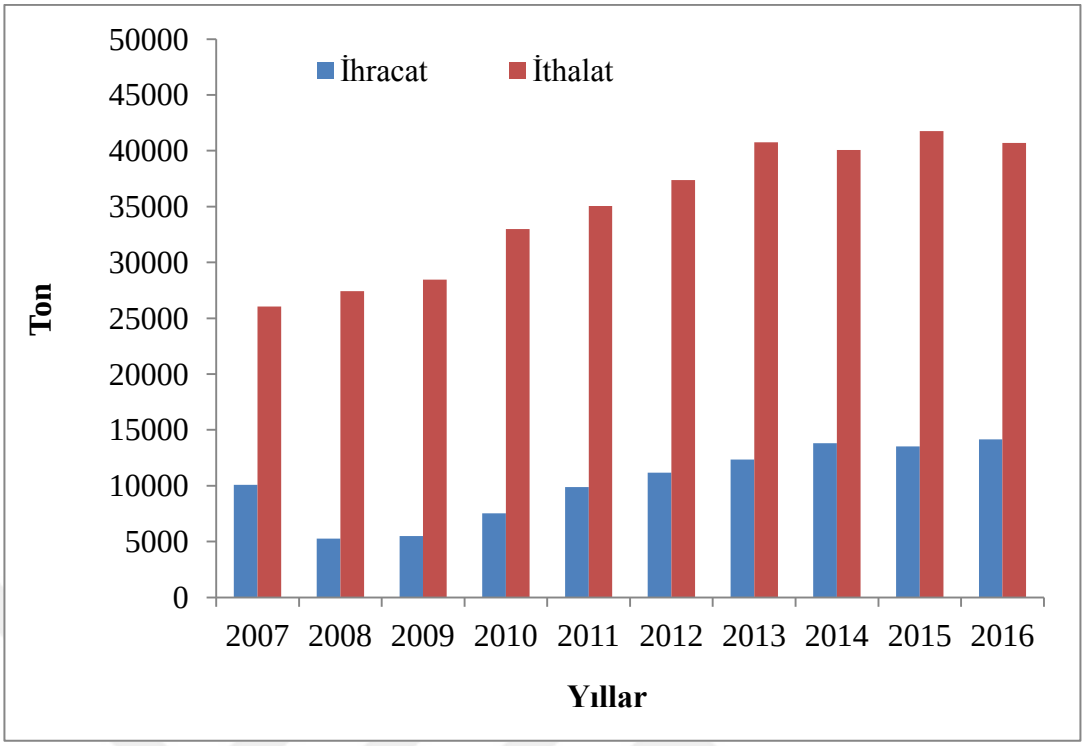
Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de yıllara göre çözücü içeren kauçuk/plastik esaslı yapıştırıcıların, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da ise kauçuk/plastik esaslı diğer yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları verilmiştir (Türk İstatistik Kurumu, 2017). İthalat miktarlarının ihracat miktarlarına oranla çok daha yüksek olduğu ve yıllara göre ithalat artışının ihracat artışına oranla daha hızlı olduğu görülmüştür.



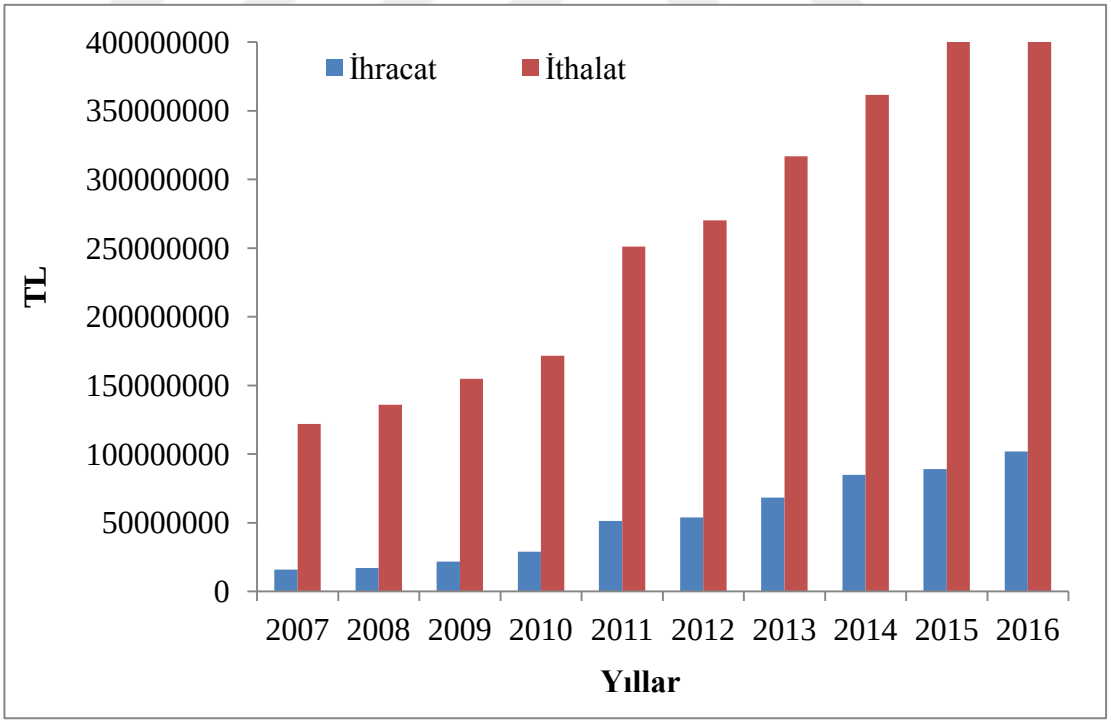
Şekil 3.3. Yıllara göre çözücü içeren kauçuk/plastik esaslı yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (ton).



Şekil 3.4. Yıllara göre çözücü içeren kauçuk/plastik esaslı yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (TL).



Şekil 3.5. Yıllara göre kauçuk/plastik esaslı diğer yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (ton).



Şekil 3.6. Yıllara göre kauçuk/plastik esaslı diğer yapıştırıcıların ithalat ve ihracat miktarları (TL).

4. SOĞUK VULKANİZE YAPIŞTIRICILAR

4.1. Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Genel İçeriği ve Hazırlanışı

Soğuk vulkanize yapıştırıcılar, sement ve sertleştirici olmak üzere iki komponentten oluşmaktadır (Şekil 4.1).

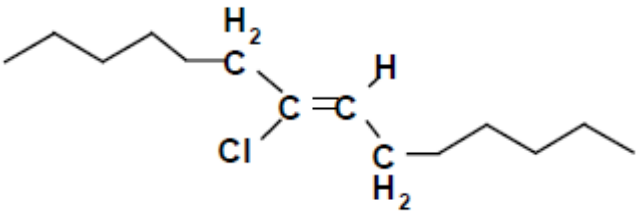
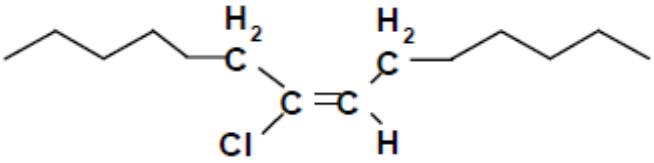
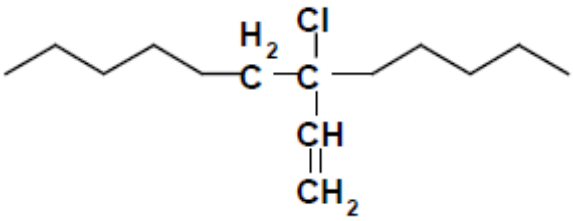
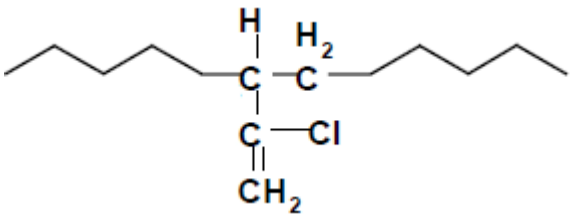


Şekil 4.1. Ticari soğuk vulkanize yapıştırıcılar.

İlk komponent, çözücü içerisinde çözünmüş halde bulunan kauçuk hamur karışımından oluşmaktadır. Kauçuk hamur karışımı, başta elastomer olmak üzere magnezyum oksit ve çinko oksit gibi metalik oksitler, hızlandırıcılar, reçineler, dolgu maddeleri vb. kauçuk hammaddelerini içerir.

Soğuk vulkanize yapıştırıcılarda elastomer olarak kloropren kullanılmaktadır. Polikloroprenin 1-4 trans yapısında olması ve bu yapının % 90 seviyelerinde olması kristalizasyon özelliğini arttırmaktadır (Çizelge 4.1). Polikloropren değişik kristalizasyon derecesinde bulunmaktadır. Kristalizasyon oranı yüksek olan polikloropren kullanımı vulkanizasyon reaksiyonunda reaktiviteyi arttırmakta ve böylece yapıştırıcılarda hızlı ve kuvvetli bir yapışma sağlamaktadır. Bu nedenle kloropren kauçuklar arasından en uygununu seçmek yapıştırıcı özellikleri bakımından önemlidir (Skeist, 1977).

Çizelge 4.1. Polikloroprenin moleküler yapısı ve kristalizasyon özelliği.

İzomerik form	Molekül yapısı	Kristalizasyon Özelliği
Trans-1,4		Kristalizasyon artar
Cis-1,4		Kristalizasyon azalır
1,2		Kristalizasyon azalır
3,4		Kristalizasyon azalır

Polikloropren esaslı yapıştırıcının hazırlanmasında ilk olarak yoğurma ile (mastikleştirme) kauçuğun molekülleri arasındaki bağ kırılarak kauçuğun depolimerize olması sağlanır. Yoğurma iki silindirli mil, banbury ve benzeri yoğuruculardа gerçekleştirilir. Yoğurma, kullanılan yoğurucuya bağlı olarak 5-20 dakika sürebilir. Yoğurma sırasında yoğurucu soğutularak oluşan ısının bertaraf edilmesi sağlanır. Yoğurma sırasında magnezyum oksit ve çinko oksit gibi metalik oksitler ilave edilir. Bu metal oksitlerin eklenmesi yoğurma sırasında veya daha sonra meydana gelecek hidrojen klorürün oluşumunu önlemek, yapıştırıcının stabilitesini arttırmak ve yapılan yapıştırıcının bozulmamasını ve dayanıklılığını sağlaması açısından önemlidir. Yapıştırıcı hamurlarında boşluk doldurmak, fiyatı düşürmek ve yapıştırılan yüzeye

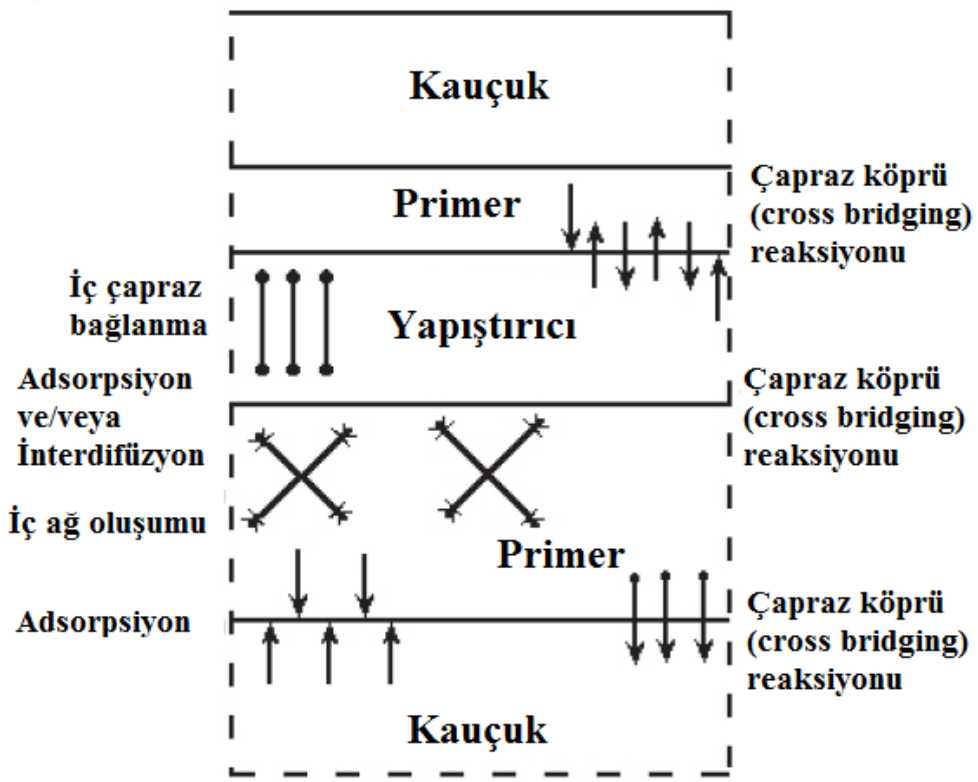
sağlamlık vermek amacıyla barit, kalsiyum karbonat, kaolin, silika, karbon siyahı vb. dolgu maddeleri de kullanılmaktadır. Dolgu maddelerinin yanı sıra yapışkanlığı arttırma amacıyla çeşitli reçineler, atmosferik şartlara dayanıklılığını arttırmak amacıyla ise antioksidantlar kullanılmaktadır (Kaya, 2004).

Polikloropren esaslı yapıştırıcıların hazırlanmasında diğer bir aşama ise bir çözücü veya çözücü sistemi içerisinde polikloropren karışımının çözünmesidir. Polikloropren kauçuk birçok çözücü içerisinde çözünür. Ayrıca polikloroprenin çözücü ve seyreltici içeren çözücü karışımları içerisinde de çözünmesi mümkündür. Polikloropren aseton, metil etil keton, metil keton, siklohekzanon, etil asetat, bütil asetat, metanol, etanol, bütanol, izopropil alkol, hekzan, heptan, toluen, ksilen ve birçok hidrokarbon içerisinde çözünür. Çözücü seçiminde polikloroprenin çözünürlük parametresinin, çözücü ve seyrelticiden oluşan karışımın çözünürlük parametresi ile aynı veya birbirine çok yakın olması, o sıvının kloropren için iyi bir çözücü olduğunu belirtir. Çözünme işleminde polikloropren küçük parçalar halinde karıştırma altındaki çözücü sisteme ilave edilir. Karıştırıcı genellikle düşük hızda çalışan yatay ya da dikey karıştırıcısı olan bir cihazdır. Karıştırma işleminde çözücünün buharlaşmasını engellemek için meydana gelen ısıyı bertaraf edecek bir soğutma sisteminin olması gerekir. Böylece hem çözücünün çevre sorunu yaratması hem de çalışanların sağlık ve emniyeti bakımından tehlike yaratmasının önüne geçilmiş olunur (Kaya, 2004).

4.2. Soğuk Vulkanizasyon ile Yapışma

Soğuk kimyasal vulkanizasyon işleminde iki kauçuk parçası ve uygun yapısal yapıştırıcı kullanılır. Yapısal yapıştırıcı; çözücü içerisinde süspanse halde katı ve dolgu maddelerini içeren polimer çözeltisi ve sertleştiriciden oluşur. Sertleştirici, katalizör görevi görerek yapıştırıcı içinde içsel çapraz bağlanmayı başlatır ve karışım kürlenir. Düzgün uygulandığında, yapısal yapıştırıcı çapraz köprü ajanı ile bağ oluşumuna olanak sağlar. Çapraz köprü ajanı çift işlevli molekül olup kimyasal reaksiyonlarda ara yüzeyin karşıt yüzeylerinden polimerik malzemeye bağlanır. Bu nedenle, arayüzey yapısal yapıştırıcıdır.

Yapısal yapıştırıcılar kullanılarak oluşturulan bağlar yapıştırıcı arayüzeyi boyunca tersinirdir. Soğuk kimyasal vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal reaksiyonlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Soğuk kimyasal bağlı elastomerin yapısı.

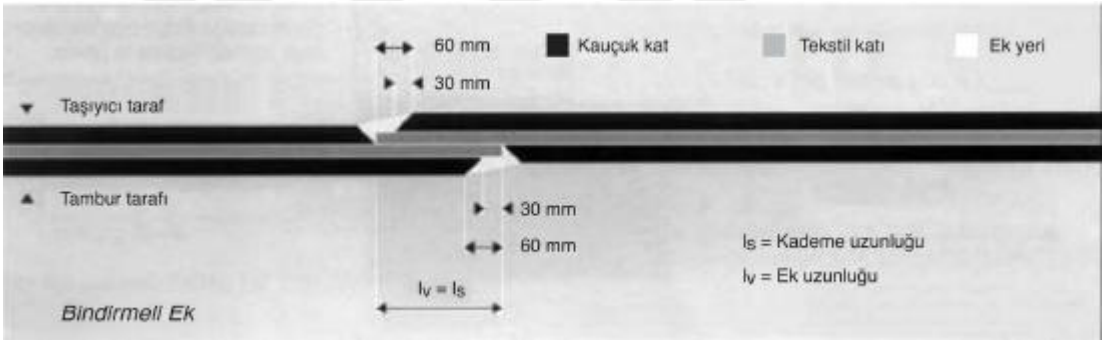
Soğuk kimyasal vulkanizasyon işlemi sırasında kontrol edilmesi gereken birkaç kritik proses mevcuttur. Bunlardan ilki soğuk vulkanizasyon için kimyasalın uygulanacağı alt katmanın hazırlanmasıdır. Uygun şekilde bağlanma oluşması için primer adsorplanmalı veya substrat yüzeyinde primer molekül veya atomları ince bir film oluşturmalıdır. Substrat ön işleme tabi tutulmadığı sürece primeri alamayacaktır. Ön işlem ile vaks ve yağlar giderilir, ıslanma açısı azaltılarak primerin adsorplanması sağlanır ve böylece adsorpsiyon için daha geniş bir yüzey alanı ve kapasitesi sağlanmış olur. Uygun olmayan substrat primer ile hatalı bağların oluşmasına neden olur. İkinci önemli proses bağ oluşumudur. Bu proses hassas bir zamanlama gerektirir (D. S. Brown Company, 2012).

4.3. Tekstil Katlı Konveyör Bantların Soğuk Vulkanize Yapıştırıcılar ile Eklenmesi

Tekstil katlı konveyör bantların soğuk vulkanize yapıştırıcı ile eklenmesi işleminde ilk olarak ortam koşullarının sağlanması gerekir. Ortam ve ekleme malzemelerinin sıcaklığının 10°C ile 45°C arasında olması tavsiye edilir. Soğuk vulkanize yapıştırıcılar konveyör bantlara işletme ve arazi koşullarında da uygulanabilmektedir. Ancak, çalışma alanının güneş ışığından, yağmur ve rüzgardan korunması gerekir. Soğuk sistem ekleme öncesi konveyör bantın da temiz ve kuru olmasına dikkat edilir. Gerekirse bant; suyla çözülen (tuz, gübre vb.) birikintilerin giderimi için suyla durulanır. Madeni yağ kalıntıları çözücüler ile temizlenir.

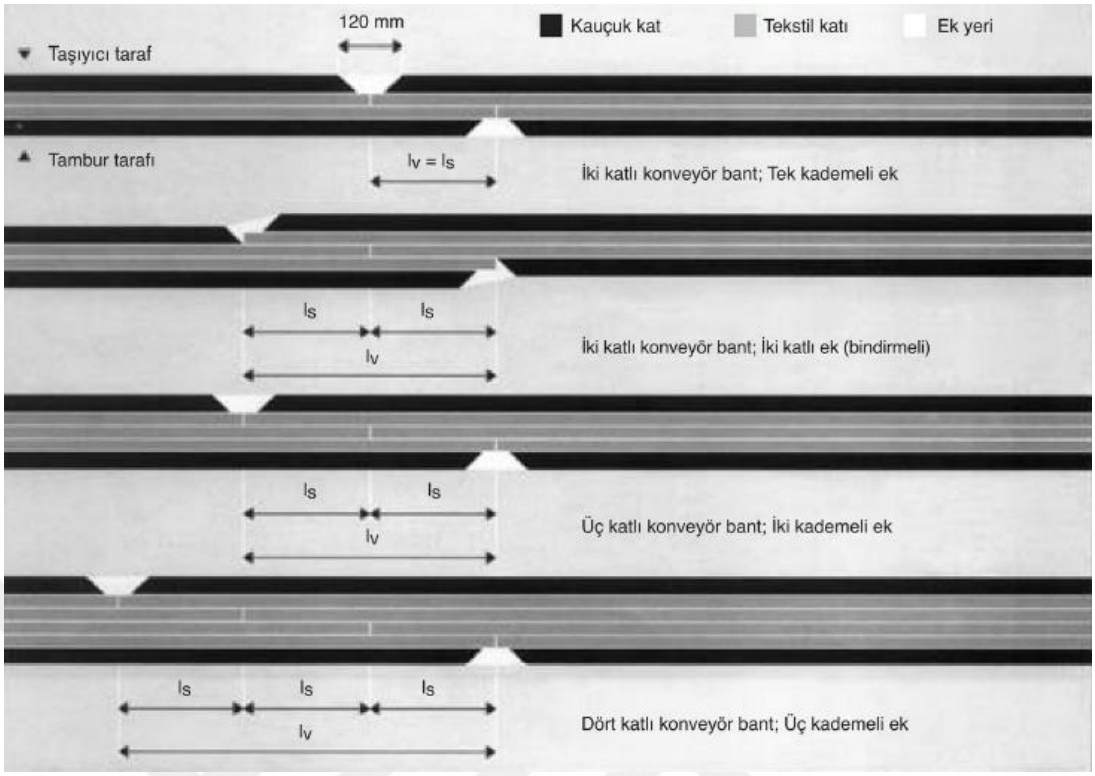
Soğuk ek sistemlerinde, yapıştırılacak bantın kat sayısına göre iki farklı metod kullanılmaktadır (TEMA Lastik Endüstri T.A.Ş., 2014):

1. Bindirmeli Ek: Tek ve iki katlı bantlar için kullanılan bir metodtur (Şekil 4.3).



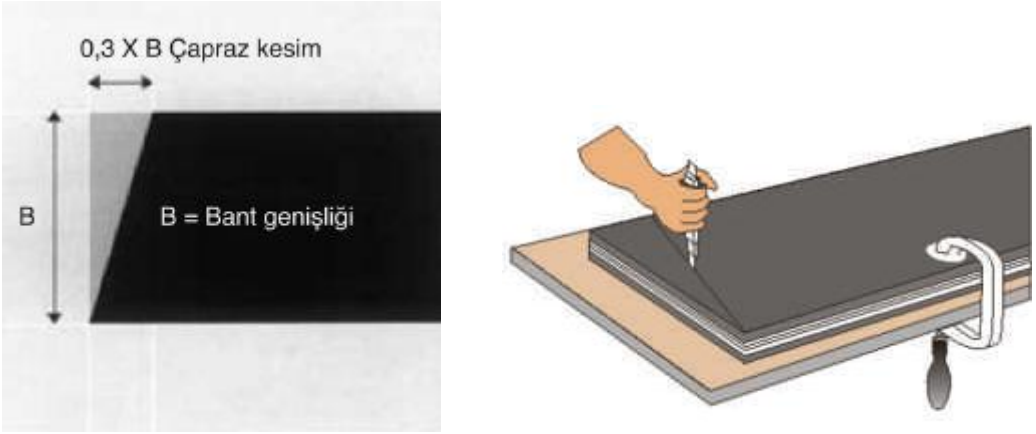
Şekil 4.3. Bindirmeli ek modeli.

2. Kademeli Ek: Çok katlı bantlar için kullanılan bir metodtur (Şekil 4.4).



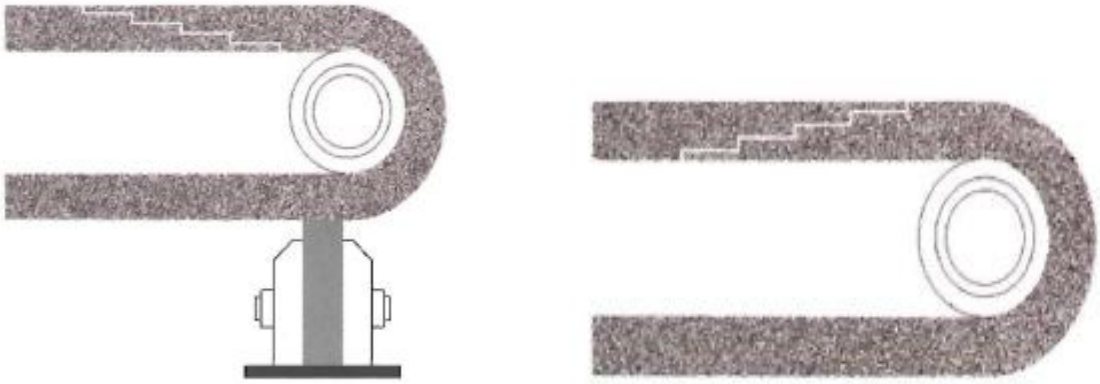
Şekil 4.4. Kademeli ek modeli.

Konveyör bantların yapıştırılmasında; çapraz kesim yapıştırma ekin sağlamlığını olumlu yönde etkilediğinden genellikle tercih edilen bir yöntemdir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Konveyör bantın çapraz kesim işlemi.

Yapıştırılan alanın yönü ise bant dönüş yönü ve sıyırıcı olup olmamasına göre farklılık göstermektedir. Sert sıyırıcıların bulunması durumunda ek bant yönünün tersi yönündedir (Şekil 4.6 (a)). Kaydırma yataklı konveyörlerde ise ek bant dönüş yönü ile aynı yöndedir (Şekil 4.6 (b)).



(a) **(b)**

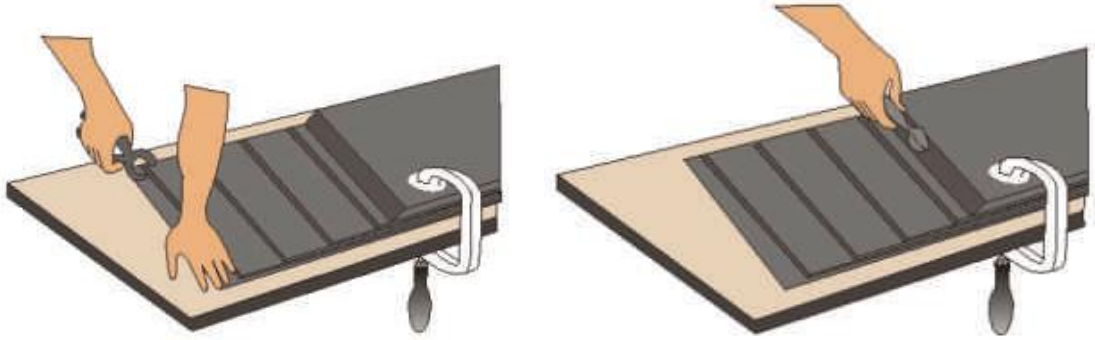
Şekil 4.6. Sistemde sıyırıcı varken (a) ve sistemde sıyırıcı yokken (b) ekleme yönü.

Konveyör bantların ek mesafeleri, bez cinsine ve kat sayısına göre Çizelge 4.2'de belirtilen uzunluklara göre açılır.

Çizelge 4.2. Bez cinsine ve kat sayısına göre konveyör bant ek mesafeleri.

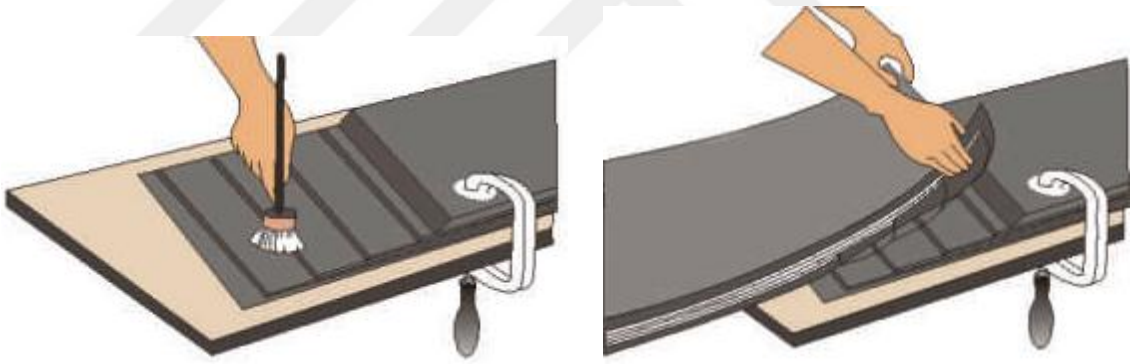
Bez Mukavemeti (kg/cm)	**Kat Adedi**	**Katların Uzunluğu (mm)**	**Ek Boyu (mm)**
70-100	3	150	300
	4	150	450
125-160	3	200	400
	4	200	600
200-250	4	250	750
	5	250	1000
315-400	4	300	900
	5	300	1200

En üst kat bezden 30 mm içerisinden, en alt bezden de 50 mm dışarıda kaplama kalacak şekilde bez kaldırılır ve tel fırça veya spiral taşı ile üst kaplamanın bez ile birleştiği yerdeki keskin kenar 45°C açı yapacak şekilde aşındırılır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Konveyör bantın yapıştırmaya hazırlanması.

Eklemeye hazırlanan her iki yüzeye sertleştirici ile karıştırılmış soğuk vulkanize yapıştırıcı sürülüp yapıştırıcının tekstil içine iyice nüfuz etmesi sağlanır (Şekil 4.8 (a)). Sürülen her tabaka iyice kuruyana kadar beklenir. İklim şartlarına bağlı olarak bekleme süresi değişebilmektedir. İlk tabaka tamamen kuruduktan sonra ikinci defa yapıştırıcı sürülür ve bu kez tam kurumamışken yaklaşık 15 dakika sonra tüm katlar uç uca gelecek şekilde ekin iki kısmı birleştirilir (Şekil 4.8 (b)).



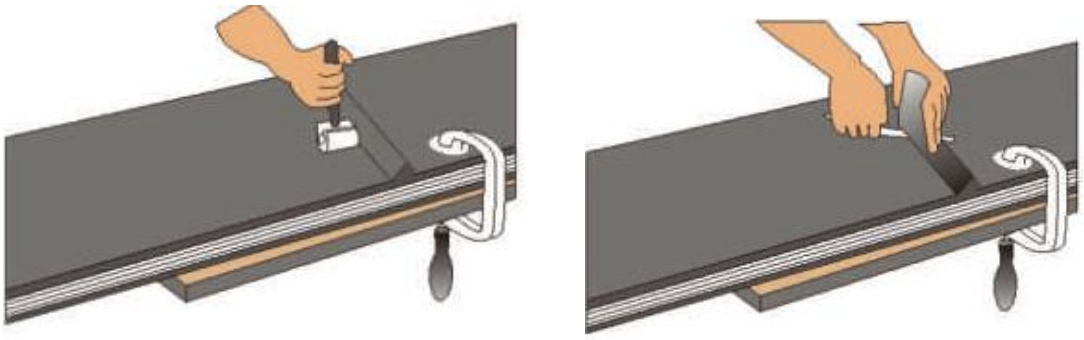
(a) **(b)**

Şekil 4.8. Soğuk vulkanize yapıştırıcının konveyör banta uygulanması (a) ve katların birleştirilmesi.

Soğuk vulkanize yapıştırmada sıcak vulkanizasyonun aksine birleştirilen alana sonradan ayarlama yapmak mümkün olmadığından, birleştirme yapılırken dikkatli olunmalıdır. Sonradan yapılan ayarlamalar yapışma için çok önemli olan yapıştırma zarını zedelemektedir.

Ek yerleri birleştirildikten sonra, yapışmış kısımlar iç kısımda hava kalmayacak şekilde ortadan kenarlara doğru merdanelenir (Şekil 4.9 (a)). Daha sonrasında lastik

fazlası kesilerek alınır (Şekil 4.9 (b)). Eğer boşluklar olduğu gözlenirse lastik tozu ve soğuk yapıştırıcının karıştırılması sonucu elde edilen macun uygulanarak doldurulur.



(a) **(b)**

Şekil 4.9. (a) Ek yerinin merdanelenmesi (b) Lastik fazlalığının kesimi.

Bant işletmeye alınana kadar üzerine ağırlık konularak yapıştırılan alana basınç uygulanır. Yapışma kuvveti zamanla artar ancak bandın en erken 2 saat sonunda devreye alınması tavsiye edilir (Özer Konveyör Band Sanayii ve Ticaret A.Ş., 2013).

4.4. Tekstil Konveyör Bantların Ek Yeri Analizleri

Konveyör bantların en zayıf noktaları ek yerleridir. Ek yeri mukavemeti, konveyör bant türüne, kullanılan yapıştırma yöntemine ve ek yeri kalitesine bağlıdır. Konveyör bantların ek yerlerinin birleştirilmesinde vulkanizasyon yöntemi (sıcak veya soğuk yapıştırma) mukavemet ve dayanıklılık açısından en iyi çözümü sunar.

Konveyör bantların dayanıklılık ve yapısal kalitesinin belirlenmesi için ek yerlerinin test edilmesi gerekir. Mukavemet ölçümüne dayalı bu test ile ek yeri kopma mukavemeti, yapışma yerinin kat ayrılma direnci ve kayma mukavemeti belirlenir.

Test edilen ek yeri, istenilen mukavemet değerini sağlamadığı takdirde, bu sonuçların analizi ve gerekli ek testler uygulanarak düşük mukavemet nedeni belirlenebilir. Yanlış ek yeri birleştirme malzemelerinin kullanımı, düşük konveyör bant kalitesi, hatalı vulkanizasyon ekipmanı veya uygulama hataları gibi çeşitli olasılıklar vardır. Laboratuvar testleri ile yapıştırılan alandaki gerilim dağılımının belirlenmesi mümkündür. Böylece hata nedenine göre yapısal düzeltmeler yapılarak veya vulkanizasyon malzemeleri değiştirilerek yapışma alanındaki gerilim azaltılabilir.

Konveyör bantın yapısı, her bir katı arasındaki ayrılma mukavemetine bağlıdır. Bu mukavemet değerinin, konveyör bantın normal kullanımı sırasında kat ayrımına neden olacak kadar düşük değerde olmaması gerekir. Konveyör bantın iç ve kaplamalar arasında mukavemet değerinin çok yüksek olması da, yapıştırma için bant uçlarının hazırlanmasındaki güçlüklerden dolayı istenmemektedir.

Konveyör sistemlerdeki bantların en zayıf noktaları ek yerleri olduğundan, ek yeri birleştirme yöntemlerinin optimizasyonu son derece önemlidir. Bu amaçla yapılan testler, kauçuk yüzeyi ile katlar arasındaki kayma gerilimini belirlemeye yöneliktir (Hardygora, vd., 2015).

5. KAUÇUK HAMUR KARIŞIMLARI VE VULKANİZASYON

Kauçuk hamur karışımları; istenilen özelliklere göre ayarlanmış, vulkanize edilebilen, kauçuk ve diğer hammaddeler ile katkı maddelerinden oluşan karışımlardır. Kauçuk reçetelerinde, kauçuklar dışında kullanılan tüm maddeler phr (part per hundred rubber), yani yüz kısım kauçuk için gerekli olan miktar olarak hesaplanır.

Genel olarak bir kauçuk karışımını oluşturan temel bileşenler aşağıda verilmiştir:

- Kauçuk
- Dolgu maddeleri
- Vulkanizasyon Maddeleri (Kür maddeleri)
- Aktivatörler
- Hızlandırıcılar (Akseleratörler)
- Geciktiriciler
- Proses Yağları
- Proses kolaylaştırıcılar (plastikleştiriciler, peptizerler ve homojenleştirici reçineler)
- Yaşlanmayı önleyiciler ve koruyucular
- Şişiriciler
- Renklendiriciler
- Özel amaçlı maddeler (Savran, 2001).

5.1. Kauçuklar

5.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk olarak bilinen *Hevea* kauçuğu, doğal kaynaklardan elde edilen tek ticari kauçuktur. 2500'den fazla bitki türünün cis-1,4-poliizopren ürettiği bilinmektedir. Kauçuk üreten bu farklı bitki türleri arasında *H. brasiliensis*, bitki türünün yüksek verimliliği ve kauçuk ürünün mükemmel fiziksel özellikleri nedeniyle günümüzde en iyi kauçuk üreticisi olduğu kanıtlanmıştır (Sakdapipanich ve Rojruthai, 2013).

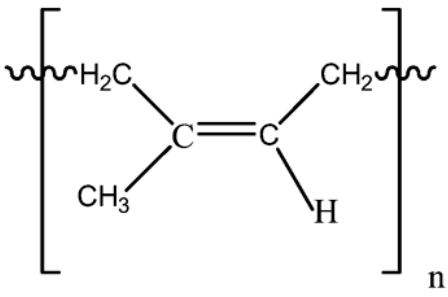
Doğal kauçuk, kauçuk ağacından elde edilen polimer taneciklerinin su içerisinde dağılmış hali olan beyaz renkli lateks içerisinde bulunmaktadır. Kauçuk ağacının

kabuğu çizildikten sonra ağaç üzerine tutturulan kaplar içerisine lateks toplanır (Şekil 5.1). Lateksin yaklaşık % 35'i kauçuk içerir. Doğal kauçuğun lateks halinde tüketimi fazla olmayıp, daha çok uygun yöntemlerle kauçuk lateksten ayrılarak endüstride kullanılır. Kauçuğun ayrımında ilk olarak lateks formik asitle koagüle edilir ve 1-18 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Daha sonra silindirler arasından geçirilen karışımdan su uzaklaştırılarak kauçuk tabakalar hazırlanır. Son aşamada kauçuk tabakalar kurutulur (Saçak, 2012).



Şekil 5.1. Doğal kauçuğun elde edilişi.

Doğal kauçuk, poliizoprenin cis- izomeridir [*cis*-poliizopren, poli(*cis*-1,4-izopren), poli (*cis*-izopren)] (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Doğal kauçuğun yapısı (Ferreira, vd., 2009).

Doğal kauçuk lastiklerin % 70'inde kullanılan en önemli elastomerik malzemelerden biridir. Başta mühendislik, tıp, spor ve ev eşya sektörü olmak üzere birçok sektörde geniş kullanım alanına sahiptir. Doğal kauçuk, sentetik poliizoprenle karşılaştırıldığında çok daha yüksek özellikler göstermektedir. Vulkanizasyon işlemi öncesi, doğal kauçuk bu şekliyle kullanım için yeterince elastik ve kuvvetli değildir.

Vulkanize olmamış doğal kauçuk, sıcaklık artışı ile yumuşak ve yapışkan bir hal alırken düşük sıcaklıklarda ise sert ve kırılgandır. Vulkanizasyon işlemi sonrası kauçuk zincirleri arasında oluşan kükürt bağları ile kauçuk esneklik kazanır. Vulkanize olmuş doğal kauçuğun avantajları:

- Mükemmel kopma ve yırtılma mukavemeti
- Düşük histerezis ve yüksek yorulma direnci
- Yüksek aşınma dayanımı
- Yüksek esneklik
- Metal ve tekstil ürünlere yapışma
- İyi dielektrik dayanımı ve elektrik yalıtımıdır (Sakdapipanich ve Rojruthai, 2013).

5.1.2. Sentetik kauçuklar

Kauçuk adlandırması daha çok doğal kauçuk için kullanılsa da, sentetik kauçukların geliştirilmesinden sonra yüksek oranda tersinir uzayabilen ve sonrasında orijinal haline dönebilen polimerik malzemeler için kullanılan bir kavram haline gelmiştir. Kauçuksal özellikler taşıyan bu polimerler ayrıca *elastomerler* olarak adlandırılır (Saçak, 2012).

Elastomerlerin tüketildiği en önemli alan araç lastik üretimidir. Toplam elastomerlerin büyük bir kısmı bu alanda tüketilir. Elastomerlerden ayrıca; otomotiv parçaları, ayakkabı, hortum, konveyör bant, teknik parçalar vb. çok farklı ürünler elde edilmektedir. Çizelge 5.1'de sentetik kauçukların farklı alanlardaki tüketim oranları (%) verilmiştir (Rodgers ve Waddell, 2013).

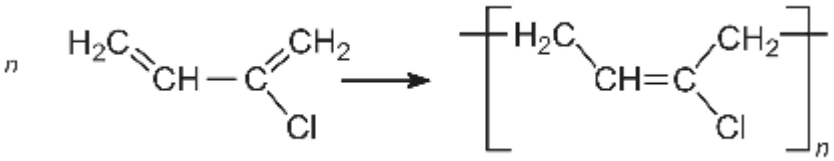
Endüstriyel amaçlı üretimi yapılan ilk sentetik kauçuk polikloroprendir. Sentetik kauçuk endüstrisi II Dünya Savaşı döneminde büyük gelişim göstermiş ve üretilen kauçukların üstün özellikleri nedeniyle bu sektör önemini koruyarak hızla büyümüştür. Günümüze kadar bütadien kauçuk, stiren-bütadien kauçuk, sentetik poliizopren, kloropren kauçuk (CR), akrilonitril bütadien kauçuk, hidrojenlenmiş nitril-bütadien kauçuk, bütil kauçuk, etilen-propilen kauçuklar, silikon kauçuk, akrilat kauçuk vb. birçok sentetik kauçuk üretilmiştir (Saritha, vd., 2010).

Çizelge 5.1. Sentetik kauçukların tüketim alanları.

Tüketim Alanı	Oran (%)
Lastik	60
Otomotiv parçaları	10
Otomotiv olmayan mekanik ürünler	9
Termoplastik elastomer kompozitler	6
Ayakkabı malzemesi	4
Yapı malzemesi	3
Elektrik kaboloları	2
Yapıştırıcılar	1
Diğer ürünler	5

Kloropren Kauçuk

Kloropren 2-kloro 1,3 bütadienin polimerizasyonu sonucu elde edilir (Şekil 5.3). Neopren ticari adı ile bilinen kloropren ilk sentetik kauçuktur.



Şekil 5.3. Kloropren elde etme reaksiyonu (Essential Chemical Industry, 2017).

Yapısındaki klor atomları kloropren kauçuğun polar özelliklerinin artmasına neden olur. Polariteleri sayesinde birçok yağa karşı dayanıklıdır ve yanmaya karşı direnç gösterirler. Tekstil ve metallere iyi yapışma özelliği gösterir. Kloropren kauçuk başta araç lastikleri ve yapıştırıcılar olmak üzere hortum, elektrik kablosu, tank kaplamaları, konveyör bant, kayış, conta, silecek lastiği vb. birçok malzemenin üretiminde kullanılmaktadır (Saçak, 2012).

5.2. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddeleri, kauçuk ürünlerin imalatında kullanılan en önemli bileşenlerden biridir ve kauçuktan sonra en çok kullanılan ikinci hammaddedir. Dolgu maddeleri, elastomerlerin fiziksel özelliklerini iyileştirmede üstün özellikler gösterir. 'Dolgu' terimi polimer matrisinden daha ucuz olup birim hacim başına maliyeti

düşürmek için ilave edilebilen bir malzeme olarak kabul edildiğinden bazı durumlarda bu terim yanıltıcı olabilir. Çoğu kauçuk ürünü için, dolgu maddeleri genellikle karışımın modül ve kopma mukavemeti değerlerini arttırdığından 'güçlendirici maddeler' olarak adlandırılır. Ayrıca güçlendirici etkiye sahip bu dolgular, kauçuk karışımının işlenebilirliğini geliştirir ve kauçuk ürün performansını önemli ölçüde etkilerler (White, vd., 2009).

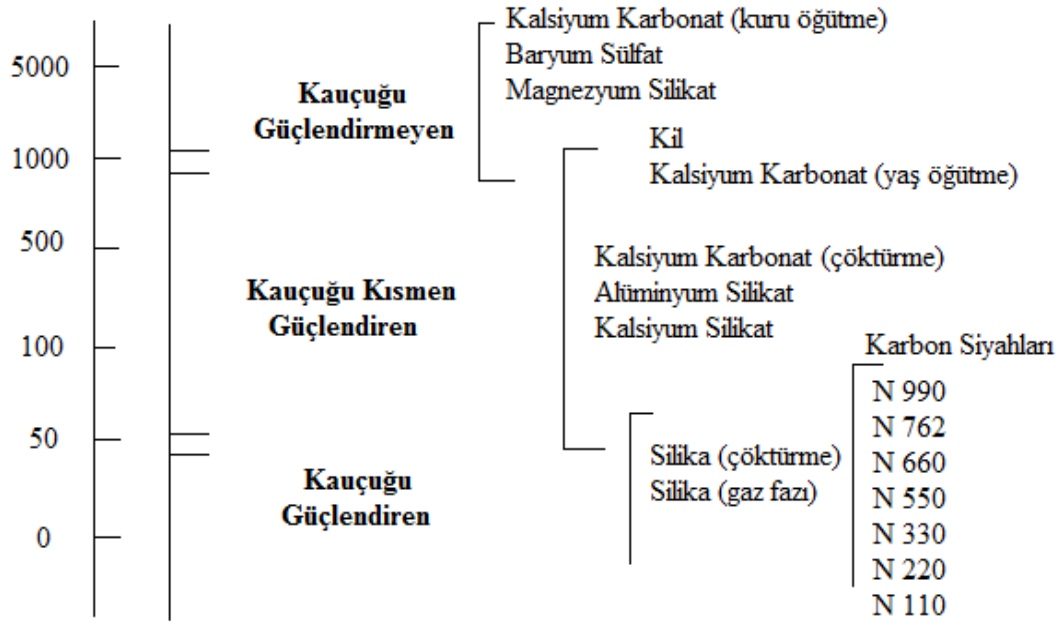
Dolgu maddesi olarak kauçuk karışımlarına belirli ölçüde eklenebilecek hem inorganik hem de organik olmak üzere çok çeşitli malzemeler bulunmaktadır. Doğal ve çöktürülmüş kalsiyum karbonatlar, çeşitli killer, talk, mika ve aliminyum trihidrat dolgu maddelerinden bazılarıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, çeşitli dolgu malzemeleri ve yüzey modifikasyonları oldukça kapsamlı bir şekilde incelenmektdir. Karbon siyahı, üstün kuvvetlendirici özelliği ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle geçmişte hemen hemen tüm kauçuk ürünlerinde kullanılan dolgu maddesi olmuştur. 1980'lerde 'Yeşil Lastik' kullanımının başlaması ile birlikte, çöktürülmüş silika karbon siyahından sonra ikinci en önemli dolgu maddesi olmuştur. Bu iki dolgu türü, sadece tüketim miktarları açısından değil aynı zamanda kauçuk ürünlerine getirdiği performans açısından da kauçuk endüstrisi için çok önemlidir. Son yıllarda, değişen müşteri ihtiyaçlarını karşılamak üzere farklı yüzey alanları ve yapıları olan yeni karbon siyahı türleri geliştirilmektedir. Benzer şekilde, özellikle dağılabilirlik özelliği ile ilgili müşteri ihtiyaçlarını karşılamak üzere yeni çöktürülmüş silika türleri kullanılmaya başlanmıştır. Silan bağlayıcı ajanların kullanımı silikanın dolgu olarak üstün özellik göstermesinde kritik önem taşıdığından, yeni bağlayıcı ajanların gelişimine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir (White, vd., 2009).

Kauçuk hamuruna katılan kuru toz halindeki çok küçük tane boyutlu dolgu maddeleri yapmış oldukları tesirlere göre;

- Aktif dolgu maddeleri (Güçlendirici),
- Yarı aktif dolgu maddeleri (Kısmen güçlendirici),
- İnaktif dolgu maddeleri (Güçlendirici etkisi olmayan) olarak üç kısma ayrılmaktadır.

Genellikle kauçuk endüstrisinde karbon siyahı ve silikalar aktif dolgu maddeleri, sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, kaolin ve talk yarı aktif dolgu maddeleri ve kalsit ise inaktif dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

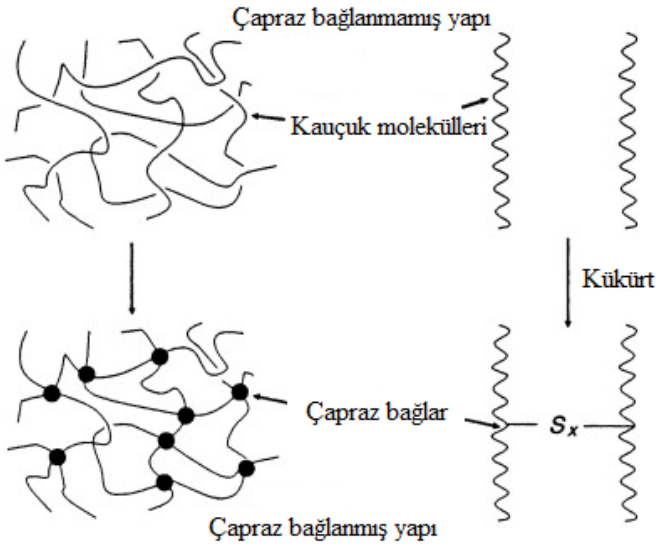
Dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler; spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özellikleridir. Spesifik gravite, kauçuk ürünün son ağırlığının belirlenmesi açısından önemlidir. Tanecik büyüklüğü ve tanecik büyüklüğü ile gözenekliliğin bir fonksiyonu olan yüzey alanı ise kauçuğu kuvvetlendirmede en etkin iki parametredir. Genellikle dolgu maddeleri tane büyüklüğü 1-5000 nm arasında değişmektedir. Dolgu maddelerinde tanecik büyüklüğü küçüldükçe güçlendirme etkisi artar. Şekil 5.4'de kauçuk karışımlarında kullanılan bazı dolgu maddelerinin tanecik büyüklüğü ve güçlendirme özellikleri gösterilmiştir (Savran, 2001).



Şekil 5.4. Tanecik büyüklüğü ve güçlendirme özelliğine göre dolgu maddeleri.

5.3. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Maddeleri

Vulkanizasyon polimerlerin karbon atomları arasında gerçekleşen çapraz bağlanma işlemidir (Şekil 5.5). Yer değiştirme enerjisine sahip moleküllerin çapraz bağlarla birbirine bağlanması sonucu meydana gelen ağ örgü sayesinde yer değiştirmeyen bir yapı elde edilir.



Şekil 5.5. Elastomerlerin çapraz bağlanması (Coran, 2013).

Vulkanizasyon reaksiyonu, çift bağlı yani doymamış karbon atomları üzerinde gerçekleşir. Polimerlerin, karbon atomları arasındaki çapraz bağ köprü başları bu karbon atomları olup ikinci bağ birincisinden daha zayıftır ve kopabilir. Kopmaya hazır hale gelen bu bağların miktarı vulkanizasyon kabiliyetini gösterir. Polimerlerde bu bağları koparabilecek, bu noktalara kendisini bağlayarak köprüler kurabilecek vulkanizasyon maddelerine ihtiyaç duyulur (Savran, 2001).

Günümüzde en sıklıkla kullanılan vulkanizasyon maddesi kükürttür. Charles Goodyear ve Thomas Hancock'un kükürt vulkanizasyonunun ilk keşfinden itibaren, kauçukların vulkanizasyonu birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Günümüzde kükürt hala diğer vulkanizasyon kimyasalları (organik peroksitler, polifonksiyonel bağlayıcılar vb.) arasında üstünlüğünü korumaktadır. Bunun en önemli nedeni kükürdün en düşük maliyetle en iyi vulkanizasyon özelliği göstermesidir (Palaty ve Joseph, 2000).

Kükürttün çapraz bağ yapabilmesi için, elastomerin alilik hidrojenler ile çift bağ içermesi gerekir. Bütadien kauçuk, stiren bütadien kauçuk, nitril kauçuk ve poliizopren gibi genel amaçlı dien elastomerler bu temel gereksinimi karşılar.

Vulkanizasyonda iki tür kükürt kullanılır: çözünür kükürt (rombik kristal S, kükürt halkaları) ve çözünmeyen kükürt (amorf, polimerik kükürt). Bazen yüksek miktarda kükürt içeren karışımlarda, kükürt çiçeklenmesini (blooming) önlemek için

çözünmeyen kükürt kullanılır. Böylece kükürtün karışım yüzeyinde birikip burada istenmeyen kristalleşmeler oluşturması engellenmiş olur. Fazla miktarda çözünür kükürt kullanıldığında da bu istenmeyen durumlar meydana gelebilir. Yüksek karıştırma sıcaklıklarında, S'nin çözünürlülüğü yüksek olduğundan büyük bir kısmı çözünür. Ancak soğutma sonrası sıcaklığın düşmesiyle çözünürlük azalmakta ve serbest kalan kükürt tabakalar arasında birikerek yüzey kusmalarına sebep olmaktadır. Bu durum kauçuk hamurunun, lastik gibi kompozit bir yapı oluşturmak için gerekli yapışkanlık özelliğini azaltır. Çözünmeyen kükürt sonradan yüzeye yayılamayacak şekilde kauçuk içerisinde ayrı parçacıklar olarak dağıldığından dolayı kusma gerçekleştirmez. Ancak 120°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çözünmeyen kükürt çözünür kükürt haline dönüşür. Bu nedenle çözünmeyen kükürdün kusma direncinden yararlanmak için karıştırma sıcaklığının 120°C'nin altında tutulması gerekir (Gent, 2012).

Vulkanizasyon için kullanılan kükürtün % 99,5 saflıkta, en fazla % 0,5 kül içeriğinde ve asidik maddeler içermemesi istenir. Ayrıca orta irilikte tane büyüklüğüne sahip olmalıdır (Savran, 2001).

Çapraz bağlanma için kükürt tek başına yetersizdir ve kürlenme gerçekleşmesi için birkaç saat gerekir. Her çapraz bağ için, 40-55 kükürt atomu kauçuk ile birleşir. Bu yapı polisülfür bağları, halkalı sülfür ve serbest kükürt parçaları içerir. Kükürdün çoğu çapraz bağlanmaya katılmaz. Ancak böyle bir ağ yapı kararsız olup yaşlanma direnci düşüktür (Gent, 2012).

Genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemlerinde ise kükürt klorür kullanılır. Kükürt aktif halde olduğundan parçalanmasına gerek yoktur (Savran, 2001).

Elastomerler için bir başka vulkanizasyon madde türü peroksitlerdir. Kükürt vulkanizasyonundan farklı olarak, peroksit kürlenmesi için karbon-karbon çift bağları gerekli değildir. Bu nedenle etilen- propilen kopolimeri, klorlanmış polietilen, klorosülfonatlı polietilen ve silikon kauçuk gibi doymuş elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılabilirler. Ayrıca, peroksitler dien elastomerleri de kolaylıkla çapraz bağlayabilirler. Peroksit kürlenmesi serbet-radikal bir mekanizma boyunca gerçekleşir. Oldukça kararlı karbon-karbon çapraz bağları oluşturur. Bu tür çapraz

bağlanmış malzemeler ısıya dayanıklı ve düşük kalıcı deformasyon özelliğine sahiptirler.

Bazı elastomerler, özellikle polikloropren ZnO ve MgO gibi metal oksitler ile çapraz bağlanabilir. Çapraz bağlanmanın polimer moleküllerindeki alil klorür üzerinden gerçekleştiği ön görülmektedir. Genellikle ZnO ve MgO karışımları kullanılır. Tek başına ZnO kullanımı scorch süresini kısaltmakta, MgO ise tek başına yetersiz kalmaktadır.

Butil kauçuk gibi düşük doymamışlık özelliğindeki kauçuklar ise peroksitlerle kürlenemezler, kükürt vulkanizasyonu da genellikle yetersizdir. Metalik klorürlü polimetilol fenolik reçineler kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklara karşı yüksek dayanıklılık gösteren malzeme imalatında kullanılır (Gent, 2012).

5.4. Aktivatörler

Aktivatörler, hızlandırıcıları aktive etmek ve işlevlerini tam olarak ortaya çıkarmalarını sağlamak amacıyla kauçuk hamurlarına ilave edilen inorganik ve organik yapıdaki kimyasallardır. Çinko oksit en çok kullanılan inorganik aktivatördür. Magnezyum ve kurşun oksitler daha az tercih edilir. Organik aktivatörlerden ise en çok stearik asit kullanılır. Çoğu kauçuk bileşimi kükürt vulkanizasyonunda çinko oksit ile stearik asit kombinasyonunu içerir (Dick, 2014).

5.5. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, adından da anlaşıldığı üzere vulkanizasyon işlemini hızlandırmak amacıyla kullanılan organik kimyasallardır. Mamul özelliklerinde olumlu etkiler oluştururlar. Farklı kimyasal yapıda olduklarından, vulkanizasyon sırasında farklı etkiler oluştururlar. Bazı hızlandırıcıların gecikme süreleri bulunur, böylece kürlenme prosesinde kauçuk karışımına ısı uygulandığında belirli bir başlangıç süresi boyunca herhangi bir vulkanizasyon (çapraz bağlanma) meydana gelmez. Bu hızlandırıcılar geç etkili hızlandırıcılar olarak adlandırılır. Sülfenamit hızlandırıcılar bu tür hızlandırıcılardandır. Vulkanizasyon sürecindeki bu gecikme, kauçuk karışımının kalıp içerisindeki tüm boşluğu tamamen doldurması için uzun zaman gerektirdiği koşullarda oldukça yararlıdır. Bazı proseslerde çok kısa gecikme süresi gerekir.

Ditiyokarbamatlar bu tür hızlandırıcılardandır. Bazı durumlarda ise guanidinler gibi yavaş kürlenme sağlayacak hızlandırıcılara ya da tiuram ve ditiyokarbamatlar gibi çok hızlı etki gösterecek hızlandırıcılara ihtiyaç duyulur (Ciesielski, 1999). Hızlandırıcılar, vulkanizasyonda yarattıkları etki ve organik yapılarına göre sınıflandırılırlar (Çizelge 5.2). Hızlandırıcı seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır.

Organik hızlandırıcıların temel etkileri aşağıda sıralanmaktadır:

- Kükürtle birlikte kullanıldığında çapraz bağlanma reaksiyonu hızlanır. Böylece kısa ekonomik bir pişme süresi oluşur ve mamulül yaşlanmaya karşı direnci artar.
- İki veya daha fazla hızlandırıcının birlikte kullanımı kuvvetlendirici bir etki yaratır. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon sürecinde önemli özellikler sağlanabilmektedir.
- Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanımı sonucu vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk mamulün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır (Savran, 2001).

Bazı hızlandırıcılar kendi kimyasal yapılarından kükürt sağlarlar ve böylece formülasyondaki elemental kükürt ihtiyacını azaltır veya tamamen ortadan kaldırabilirler. Bu hızlandırıcılara kükürt vericiler olarak adlandırıcılır. Tetrametil tiuram disülfür ve ditiyodimorfolin bu hızlandırıcılardan bazılarıdır. Kükürt vericiler, sıkışma ve ısı direncinin artmasını sağlayan mono sülfür çapraz bağlar oluştururlar (Ciesielski, 1999).

Çizelge 5.2. Organik hızlandırıcıların sınıflandırılması (Savran, 2001).

Hızlandırıcı İsimleri	Kısaltma	Vulkanizasyon Etkisi
Ditiyokarbamat Hızlandırıcılar:		
Çinko dimetil ditiyokarbamat	ZDMC	
Çinko dietil ditiyokarbamat	ZDEC	
Çinko dibutil ditiyokarbamat	ZDBC	
Çinko pentametilen ditiyokarbamat	Z5MC	
Çinko etilfenil ditiyokarbamat	ZEPC	
Çinko dibenzil ditiyokarbamat	ZBEC	
Piperidin pentametilen ditiyokarbamat	PPC	
Ksantat Hızlandırıcılar:		Çok Hızlı (Ultra Hızlandırıcı)
Çinko isopropil ksantat	ZIX	
Çinko butil ksantat	ZBX	
Sodyum izopropil ksantat	NaIX	
Tiuram Hızlandırıcılar:		
Tetrametil tiuram disülfür	TMTD	
Tetrametil tiuram monosülfür	TMTM	
Tetraetil tiuram disülfür	TETD	
Dimetil difenil tiuram disülfür	MPTD	
Dipentametilen tiuram tetrasülfür	DPTT	
Merkapto Hızlandırıcılar :		
2- merkapto benzotiyazol	MBT	Orta Hızlı (Ultra Hızlandırıcı)
Zn-2-merkapto benzotiyazol	ZMBT	
Dibenzotiyazol disülfür	DM	
Sülfenamit Hızlandırıcılar:		
N- siklohekzil-2-benzotiyazol sulfenamit	CZ, CBS	
N- tersiyer butil-2-benzotiyazol sülfenamit	TBBS	
2- benzotiyazol-N-sülfen morfolit	MBS	
N,N- disiklohekzil-2-benzotiyazol sülfenamit	DCBS	Yavaş
Guanidin Hızlandırıcılar:		
Difenil guanidin	DPG	
Di-o-tolil guanidin	DOTG	
O-tolil biguanidin	OTBG	
Tiyoüre Hızlandırıcılar:		
N,N'- etilen tiyoüre	ETU	
N,N'-difenil tiyoüre	DPTU	
N,N'- dietil tiyoüre	DETU	
Kükürt vericiler:		
2-benzotiyazol-N-morfolil disülfür	MBBS	
Dimorfolin disülfür	DTDM	

5.6. Geciktiriciler

Geciktiriciler, proses ve depolama esnasında kauçuk karışımının yanma olarak adlandırılan erken vulkanizasyonunu önlemek için kullanılan kimyasallardır. Kauçuk hamurları, karıştırma ve daha sonrasında işlem gördüğü kalender, ekstrüder ve kalıp preslerinde sürekli ısıya maruz kalırlar ve bu da ön vulkanizasyona neden olur. Erken pişme tehlikesini ortadan kaldırabilmek için, kauçuk karışımlarına geciktiriciler ilave edilir. Salisilik asit doğal kauçuk karışımlarında en çok kullanılan geciktiricidir, ancak aynı geciktirici kloropren kauçuk hamurlarında vulkanizasyonu aktive eder. Bu nedenle geciktirici seçiminde kauçuk hamur karışımının özelliklerinin dikkate alınması gerekir. Aşırı geciktirici kullanımı ise gözenekliliğe neden olur (Chandrasekaran, 2007).

5.7. Proses Yağları

Kauçuk formülasyonlarında kullanılan proses yağları öncelikli olarak proses yardımcı madde olarak görev yapar. Yağlar üç ana gruba ayrılır: Parafinik, naftenik ve aromatik. Bir formülasyonda doğru seçilmiş yağ kullanımı önemlidir. Kullanılan yağ ile polimer yapısı uyumlu değilse, yağ kauçuk karışımından ayrılır ve bu durum gerekli fiziksel özelliklerde, kauçuk komponentinin yüzey özelliklerinde kayıplara ve bileşenler arası yapışmada bozulmalara neden olur. Bir yağın polimer sistemi ile uyumluluğu, viskozite, molekül ağırlığı ve moleküler bileşimi gibi yağ özelliklerinin bir fonksiyonudur. Çizelge 5.3'de üç farklı yağ türünün özellikleri verilmiştir (Rodgers ve Waddell, 2013).

- Aromatik yağlar yüksek miktarda doymamış halkalar, doymamış naftanik halkalar, tamamlanmamış alkil ve doymamış hidrokarbon zincirleri içerirler.
- Naftenik yağlar yüksek oranda doymuş halka içerirler. Doymamışlığı düşüktür.
- Parafinik yağlar, yüksek seviyelerde naftenik halkalar, bunun yanı sıra daha yüksek seviyelerde alkil grupları, doymamış hidrokarbon grupları ve en önemlisi molekül başına birkaç naftenik grup içerir.

Çizelge 5.3. Kauçuk endüstrisinde kullanılan üç farklı yağ türünün fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellik	ASTM Methodu	Parafinik	Naftenik	Aromatik
Özgül ağırlık	D 1250	0,85-0,89	0,91-0,94	0,95-1,0
Akma noktası (°F)	D 97	0 ile + 10	- 40 ile + 20	+ 40 ile + 90
Kırılma indisi	D 1747	1,48	1,51	1,55
Anilin noktası	D 611	200-260	150-210	95-150
API gravitesi	D 287	28,0-34,0	19,0-28,0	10,0-19,0
Moleküler ağırlığı	D 2502	320-650	300-460	300-700
Aromatik içeriği		15,0	44,0	68,0

Belirli bir polimer için yağ seçiminde, nitril kauçuk yapısındaki –CN ve CR'daki –Cl gibi polimerlerdeki polar gruplar önemlidir. Hidrojen bağlar ve van der Waals kuvvetleri karışım içerisindeki yağın etkinliğini etkiler. Çizelge 5.4'de kauçuk ürünün kullanım alanına göre elastomerler için uygun yağ türleri verilmiştir. Yağ seçiminde dikkat edilmesi gereken parametreler; yağın ürün üzerinde renklendirme etkisi ve yağın polimer içerisinde çözünürlülüğüdür (Rodgers ve Waddell, 2013).

Çizelge 5.4. Ticari elastomerler için yağ türleri.

Yağ Türü	Elastomer	Ürün Uygulamaları
Naftenik	Etilen-propilen kauçuk Etilen-propilen dien kauçuk Polikloropren Stiren-bütadien kauçuk Polibütadien	Sızdırmazlık ve dolgu malzemeleri Yapıştırıcılar Genel kauçuk ürünler
Parafinik	Doğal kauçuk Poliizopren Butil kauçuk Stiren-bütadien kauçuk Polikloropren	Tekstil uygulamaları Sızdırmazlık ve dolgu malzemeleri
Aromatik	Doğal kauçuk Stiren-bütadien kauçuk Polibütadien	Lastikler Otomotiv aksamları

5.8. Proses Yardımcı Maddeler

Kauçuk karışımlarının hazırlanması sırasında çeşitli sorunlar ortaya çıkmaktadır. Farklı polariteye sahip kauçukların birbiriyle uyumu, polimer viskozitesi, dolgu maddelerinin homojen bir şekilde dağıtılamaması, karıştırma sırasında açığa çıkan ısı ve bunların sonucu oluşan yüksek karıştırma maliyeti en sık karşılaşılan sorunlardandır. Bu sorunları gidermek amacı ile proses yardımcı maddeler geliştirilmiştir (Savran, 2001). Karıştırma sırasında kullanılan bu proses yardımcı maddeler peptizerler, palstikleştiriciler ve homojenleştirici reçinelerdir.

5.8.1. Plastikleştiriciler

Proses yağları, vakslar, yağ asitleri plastikleştirici olarak kabul edilseler de, kauçuk endüstrisinde *plasitkleştirici* terimi sıklıkla esterler, çam katranı ve düşük molekül ağırlıklı polietileni içeren malzeme türlerini ifade etmektedir. Ftalatlar en sık kullanılan esterlerdir. Dibütil ftalat yapışkan yumuşak karışımlar, dioktil ftalat ise daha az uçucu olup daha yüksek molekül ağırlığı nedeniyle daha sert karışımlar oluşturur. Polipropilen adipat gibi polimerik esterler, iyi ısı direnci ile birlikte düşük uçuculuk

gereken koşullarda kullanılırlar. Toplam tüketim miktarı azalmasına rağmen, çam katranı doğal kauçuk ile oldukça uyumludur. İyi dolgu dağılımı sağlar ve lastik dayanıklılığı açısından önem taşıyan yorulma direnci ve bileşen-bileşen yapışması gibi karışım özelliklerini geliştirir. Diğer plastikleştiriciler arasında faktis (kükürt vulkanizasyon bitkisel yağı), peptizer olarak da kullanılan çinko stearat gibi yağ asidi tuzları, reçine, düşük molekül ağırlıklı polipropilen ve dimetil polisiloksan gibi organosilanlar yer alır (Rodgers ve Waddell, 2013).

5.8.2. Peptizerler

Peptizerler, elastomerlerin ilk karıştırılması sırasında oluşan serbest radikalleri uzaklaştıran radikal gidericiler olarak hem de oksidasyon katalizörü olarak görev yaparlar. Polimer rekombinasyonu önlenerek polimer molekül ağırlığında düşüş sağlanır. Bu nedenle karışım viskozitesi düşer. Polimer yapıdaki bu yumuşama sayesinde karışımda bulunan bileşenlerin dağılımını kolaylaşır. Peptizör olarak kullanılan maddelerden bazıları; penta kloro tiofenol, fenilhidrazin, difenil difülfid ve ksilil merkaptandır (Rodgers ve Waddell, 2013).

5.8.3. Homojenleştirici reçineler

Homojenleştirici reçineler, çok iyi ıslatma özelliği sayesinde dolgu maddelerinin kolayca karışmasını ve dağılımını sağlamaktadır. Ayrıca çiğ yapışkanlığı ve yapışma kuvvetini arttırmaktadır. Kauçuk sanayiinde kullanılan homojenleştirici reçineler aromatik, alifatik ve fenolik hidrokarbon reçinelerin karıştırılmasıyla ya da aromatik, naftenik ve parafinik yağların karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Kauçuk sanayiinde kullanılan bu reçineler karışım içerisinde farklı etkiler göstermektedir. Çizelge 5.5'de reçinelerin karışım üzerine etkileri verilmiştir (Savran, 2001).

Çizelge 5.5. Reçineler ve karışıma etkileri.

Reçine	**Etkileri**
Kumaron Reçineler	Dolgu karışımı Yapışma
Petrol Reçineleri	Viskozite düşürme Dolgu karışımı Yapışma
Takviye Edici Polimerler	Yüksek sertlik
Asfalt, Bitüm	Dolgu dağılım Viskozite düşürme Yapışma
Fenol Formaldehit Reçine	Yapışma Takviye özelliği Vulkanizasyona etkisi

5.9. Yaşlanma Önleyiciler ve Koruyucular

Kauçuk karışımlarında, doğru elastomer, vulkanizasyon maddeleri ve dolgu maddelerinin seçimi istenilen özellikte bir ürünün elde edilmesini sağlar. Yaşlanma önleyiciler, servis süresince ürün özelliklerinin değişmesini engeller. Bozulmayla meydana gelen değişikliklerin ana sebebi okdidasyon ve ozon yaşlanmasıdır.

Antioksidan ve antiozonatların seçiminde maliyetin yanında dikkat edilmesi gereken bazı kriterler vardır. Koruyucu maddenin uçuculuğu, karışım hazırlama esnasında ve ürünün servis süresince koruyucunun performansını belirleyen bir özelliktir. Koruyucu maddenin çözünürlüğü önemli bir faktördür. Koruyucunun ideal olarak kauçuk karışımı içerisinde çözünür olması, ancak kauçuk ürünün kullanımında temas halindeki sıvılarda çözünmemesi gerekir. Kimyasal stabilite maksimum ürün ömrü için önemli olup ısı, ışık, oksijen ve diğer katkı maddelerine karşı kararlılığı gösterir (Ciullo ve Hewitt, 1999).

6. LİTERATÜR ÖZETİ

6.1. Soğuk Vulkanizasyon Üzerine Yapılan Çalışmalar

Günümüzde, düşük sıcaklıklarda vulkanizasyon temeline dayalı yapıştırıcılarda en büyük problem yapışma özelliklerinin düşük olmasıdır. Amerika Birleşik Devletleri, Almanya ve Fransa gibi dünyanın önde gelen ülkelerinde bu yapıştırıcıların geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu ülkelerde yapılan çalışmalarda, kauçuk ürünün yapışma direncinin düşüklüğüne yönelik mühendislik problemi için iki çözüm sunulmaktadır. İlk çözüm yapıştırıcı bileşiminde diğer kauçuklara nazaran nispeten pahalı olan kloropren kauçuk kullanımı diğer çözüm ise yapıştırılan alanın kürlenmesi sırasında 100°C üzerindeki sıcaklıklara kısa süreli ısıtılmasıdır. Ancak bu teknik olarak her zaman mümkün değildir. Rusya Havacılık Enstitüsünde yapılan bir çalışmada, kauçukları ve kauçuk içeren tekstil ürünleri birbirine ya da metallere yapıştırılmasında kullanılabilecek soğukta sertleşen yeni bir yapıştırıcı geliştirmişlerdir. Bu yapıştırıcının uygulandığı yapışma alanındaki ayrılma direnci, neme karşı dayanıklılık gibi çeşitli parametrelerde mevcut yapıştırıcı ürünlerinden daha üstün özellikler gösterdiği görülmüştür. Yapıştırıcının diğer bir avantajı -60°C ile +100°C aralığında geniş çalışma sıcaklığı için uygun olmasıdır. Geliştirilen yapıştırıcı bileşiminin, bilinen katkıların yanı sıra yeni dolgu ve kürleyici maddeler içeren bütadien-nitril kauçuk karışımından oluştuğunu belirtilmiştir (Tyumeneva ve Lukina, 2010).

Literatürde kauçukların soğuk vulkanizasyonu ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlı sayıda olup yapılan diğer çalışmalar da aşağıda özetlenmiştir:

Twiss vd. (1935) yapmış oldukları çalışma, vulkanize kauçuk karışımlarının üretimini ve özellikle kükürt klorür ile gerçekleşen soğuk vulkanizasyona yönelik iyileştirmeleri içerir. Çalışmanın amacı kükürt klorür ile gerçekleşen soğuk vulkanizasyonun hızını arttırmaktır. Bunun için kükürt klorürün etkisini arttıracak hızlandırıcıların kullanıldığı metotlar geliştirilmiştir. Difenilguanidin, difenilguanidin polisülfür, piperidin, anilin, merkapto benzotiyazol, çinko dietil ditiyokarbamat, fenil-alfa-naftilamin, fenil-beta-naftilamin, dinaftilamin hızlandırıcıları içeren kauçuk karışımlarının jelleşme sürelerini belirlemişlerdir.

Massoubre (1969), kauçuk ürünlerin hasar görmüş kısımlarının onarımı için kullanılabilecek, kendiliğinden soğuk ortamda vulkanize olabilen bir kauçuk karışımı geliştirmiştir. Bu karışım A, B ve C olarak kodlandırdığı üç farklı komponentden oluşmaktadır. A komponenti depolimerize doğal kauçuk, kükürt ve plastikleştirici olarak uçucu olmayan mineral yağ, B komponenti depolimerize doğal kauçuk, tiazol veya amin vulkanizasyon aktivatörü ve uçucu olmayan mineral yağ içermektedir. C komponenti ise iki farklı içeriği sahiptir. İlki poliizobutilen, mineral yağ, ultra-hızlandırıcı olarak ditiyokarbamat veya ksantat içerir. İkinci seçenek ise poliizobutilen, polietilen ve ditiyokarbamat veya ksantat hızlandırıcılardan oluşmaktadır. Kendiliğinden vulkanize olabilen kauçuk karışımının ağırlıkça büyük bir kısmını A ve B komponenti, küçük bir kısmını ise C komponenti oluşturmaktadır.

Maeda vd. (1981) yapmış oldukları çalışmada, halojen içeren amorf polimerlerin düşük sıcaklıklarda vulkanizasyonu için proses geliştirmişlerdir. Aynı zamanda bu proses yapıştırıcılar, boyalar ve dolgu malzemeleri için de kullanılabilmektedir. Bu proseste vulkanizasyon ajanı olarak hidroperoksit ve keton peroksit, aktivatör ve hızlandırıcılar ile birlikte kullanılmıştır. Halojen içeren amorf polimerler olarak kloropren kauçuk, klorlanmış polietilen, klorosülfonatlı polietilen, klorlanmış etilen-propilen-dien kauçuk kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada klorpren kauçuk hamuruna farklı tipte aktivetörler (kobalt, demir, krom, kobalt abiyetik, magnezyum, kurşun), hızlandırıcılar, karbon siyahları (ISAF, HAF, FEF, GPF) ve vulkanizasyon ajanları katılmıştır. Elde edilen hamurların vulkanizasyon süresi ile kopma mukavemeti ve kopma uzamasındaki değişim incelenmiştir.

Palaty ve Joseph (2000), doğal kauçuğun düşük sıcaklıklardaki vulkanizasyonu için ksantat hızlandırıcılar kullanmışlardır. Laboratuvar koşullarında elde ettikleri etil, izopropil ve bütil ksantat çinko tuzlarını çöktürme yöntemi ile saflaştırmışlar ve IR, NMR ve termogravimetrik analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Farklı ksantat hızlandırıcılı kauçuk bileşikler 30°C'den 150°C'e kadar olan sıcaklıklarda kürlenmiştir. Levhalar biçimlendirilmiş ve kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti, çapraz bağ yoğunluğu, kopma uzaması ve % 300 uzama modülleri değerlendirilmiştir. Tüm bu özellikler, oda sıcaklığında kürleme için ksantat hızlandırıcıların etkin olduğunu göstermiştir.

Klyuchnikov vd. (2004) yapmış oldukları çalışmada, doymamış kauçuk ile mononitrozoaren (nitrozobenzen; o-, m- ve p- nitrozotoluen; o-, m-, ve p-halonitrozobenzen; dikloro- ve trikloro- nitrobenzen) bileşimlerinin hızlı bir şekilde soğuk vulkanize olduğu görülmüştür. Benzer bir çalışmada Zaikov vd. (2004), doymamış kauçukların vulkanizasyon koşulları üzerine çalışmışlar ve p-dinitrozobenzen'i soğuk vulkanize ajanı olarak kullanmışlardır.

6.2. Konveyör Bant Tamir Yöntemleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

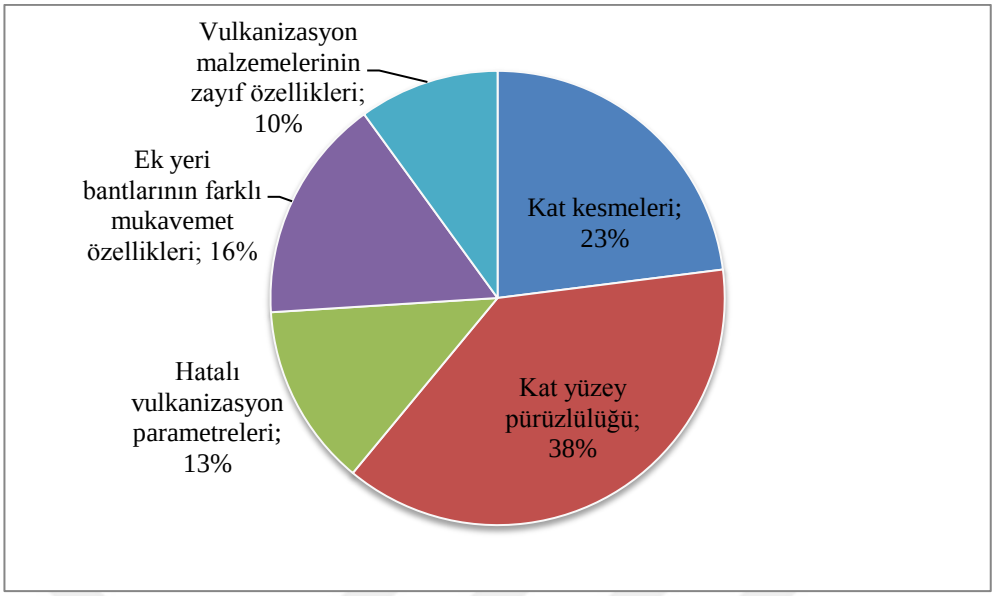
Konveyör bantların sıcak pres gerektirmeden soğuk vulkanizasyon ile tamir edilmesi günümüzde olduğu gibi geçmişte de araştırılmış ve geliştirilmeye çalışılmıştır. Herbert (1962), yapmış olduğu patent çalışmasında konveyör bantların tamirinde kullanılan soğuk vulkanize yapıştırma yöntemine alternatif olabilecek bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem metal, kağıt veya benzeri bir folyonun bir tarafına uygulanan soğuk yapışkan film ile uygulanmaktadır. Bu soğuk yapışkan film istenilen genişlik ve uzunlukta üretilebilmekte ve büyük bir parçayı kaplayabilmektedir. Bu yöntemde yapışmayı sağlayan kauçuk yama, havadaki oksijen etkisi ile vulkanize olabilme özelliği taşıyan vulkanize olmamış yüzeyden oluşur. Bu nedenle bu kauçuk yüzey kullanım öncesi hava almayacak şekilde muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Konveyör bantlarda gerekli yüksek güvenlik şartlarının ve işletme emniyetinin sağlanması için, konveyör bantların ve ek yerlerinin düzenli olarak test edilmesi gerekir. Hardygora vd. (2015) yapmış oldukları çalışmada, konveyör bant ek yerlerine uygulanan test yöntemlerini tanımlayarak çok katlı bantların ek yerlerindeki mukavemet azalışının nedenlerini açıklamışlardır. Konveyör bantlara uygulanan testler Wroclaw Teknoloji Üniversitesi Konveyör Bant Laboratuvarı (Belt Conveying Laboratory)'nda gerçekleştirilmiştir. Konveyör bantların yapıştırılan alanlarındaki gerilim dağılımının ölçümü için PN-C-94147:1997 standartında belirtilen yöntem kullanılmıştır. Konveyör bant ek yerlerinin gerilme mukavemetinin belirlenmesinde 200 mm genişliğinde PN-C-94147:1997 standart şartlarına göre uzunlamasına gerilen numuneler kullanılmıştır. Numunelerin analizi için, Şekil 6.1'de gösterilen özel üretilmiş çekme mukavemeti test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 6.1. Konveyör bant ek yeri analizi için çekme mukavemeti test cihazı.

Wroclaw Teknoloji Üniversitesi Konveyör Bant Laboratuvarı tarafından yapılan konveyör bant ek yeri testlerinin bazılarının beklenilden daha düşük mukavemette olduğu tespit edilmiştir. Bu mukavemet azalışına neden olan etkenlerin yüzdeleri Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Ek yerlerindeki üretim hataları: kat yüzey pürüzlülüğü, kat kesimi ve uygun olmayan vulkanizasyon yöntemidir. Kat yüzey pürüzlülüğü katların yapısına zarar verdiğinden mukavemetin azalmasına neden olmuştur. Bu kusurun çoğunlukla konveyör bant katlarının temizlenmesi sırasında meydana geldiği belirtilmiştir. Ek yerlerinin birbirlerini tamamlayacak şekilde birleştirilmesi sırasında oluşan kat kesme kusurunun genellikle ek yeri temas noktalarında oluştuğu ve bu noktalarda stres artışına neden olduğu görülmüştür. Bu bahsedilen iki kusur ek yerinin mukavemetini yaklaşık % 30 oranında azaltmaktadır. Uygun olmayan vulkanizasyon yöntem kusuru ise genellikle yetersiz vulkanizasyon basıncı, kauçuk gözeneklili veya uygun olmayan vulkanizasyon sıcaklığından kaynaklandığı belirtilmiştir.

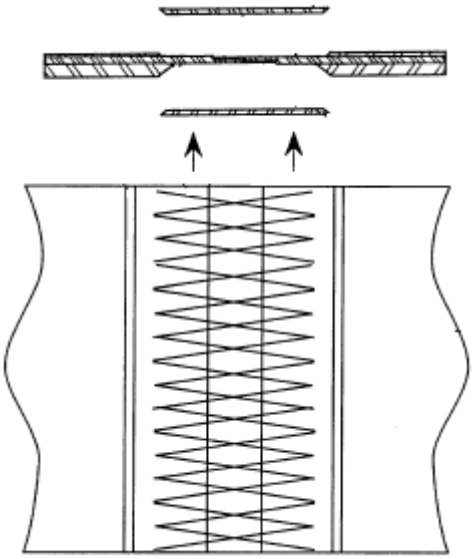


Şekil 6.2. Konveyör bant ek yeri mukavemetinin azalışına neden olan kusurlar.

Mazurkiewicz (2008), konveyör bantların dayanıklılık ve çalışma emniyetine yaşlanma etkisini, konveyör bantların yapıştırılmış ek yeri mukavemetini laboratuvar test sonuçları ve endüstriyel ölçümler ile analiz ederek açıklamıştır. Yapılan çalışmada, konveyör bantların farklı kullanım süreçleri sonunda yapıştırılmış ek yerlerinin mukavemet parametrelerini elde etmeyi ve ayrıca laboratuvar test sonuçlarının işletme koşullarında yapılan ölçümlerle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Laboratuvar testleri, yeni yapıştırılan konveyör bantın ek yerine ve ayrıca daha önce yapıştırılan maden ocağında kullanılmış konveyör bantın ek yerlerine uygulanmıştır. Mazurkiewicz (2012), yapmış olduğu farklı bir çalışmada ise çok katlı kauçuk konveyör bantların fonksiyonel özelliklerini esas alan bir bilgi tabanı oluşturacak bir yöntem tanımlamıştır. Bilgiler, konveyör bantların ve farklı yapıştırma yöntemleri ile birleştirilmiş ek yerlerinin işletme özelliklerinin incelendiği laboratuvar çalışmaları sırasında toplanmıştır. Konveyör bantlara endüstriyel koşullar altında farklı kullanım aşamalarında ölçümler yapılmıştır. Laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilen bu sonuçlar, farklı özelliklere sahip çeşitli kauçuk malzemelerden üretilen tipik bir konveyör bant ek yeri için geliştirilen sayısal modelin doğruluğunun ispatında kullanılmıştır. Geliştirilen sayısal modelin, farklı mukavemet özelliklerine sahip kauçuk malzemelerden yapılan çeşitli ek yeri yapılarının analiz ve optimizasyonunda kullanılabileceği görülmüştür.

Chou vd. (2013) yapmış oldukları çalışmada, vulkanize edilmiş konveyör bantın birleşme yerindeki yapışma dayanımı ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Taguchi metodu kullanılarak, en iyi yapışma dayanımına sahip konveyör bant vulkanizasyonu için optimum koşulları belirlemişlerdir. Bu koşullar; 25 dakika kürleme süresi, 9 kg/cm^2 kürleme basıncı, 30°C sıcaklık, hava ile soğutmadır. Aynı Taguchi metodu kullanılarak en az aşınmaya sahip konveyör bant vulkanizasyonu için optimum koşulları elde etmişlerdir. Bu koşullar; 15 dakika kürleme süresi, 9 kg/cm^2 kürleme basıncı, 60°C sıcaklık ve su ile soğutmadır. Buna göre, sabit bir kürleme basıncında en iyi yapışma dayanımı gösteren konveyör bant vulkanizasyonu en düşük aşınma gösteren konveyör bant vulkanizasyonundan daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Geçerli araştırma aralığı içerisinde her bir kontrol edilebilir faktörün yüzde katkısı Taguchi metodunun varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Dört kontrol edilebilir faktör arasından, kürleme süresi birleştirilmiş alanın hem yapışma dayanımı (% 38,61) hem de aşınma özelliği (% 61,22) üzerinde en etkili faktör olduğu görülmüştür. Chou vd. (2012) yapmış oldukları benzer bir çalışmada, Taguchi metodunu kullanarak vulkanize edilmiş konveyör bantın birleşme yerindeki en iyi uzama kapasitesinin görüldüğü yapışma koşullarını belirlemişlerdir. Bu koşullar; 25 dakika kürleme süresi, 9 kg/cm^2 kürleme basıncı, 90°C sıcaklık ve hava ile soğutmadır.

Dolan ve Gibson (2001), yapmış oldukları buluş ile konveyör bantların birleştirilmesinde vulkanizasyon veya mekanik ekleme yöntemlerine nazaran daha güçlü ve daha dayanıklı birleşme sağlayacak yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde ilk olarak hasarlı konveyör bant kesilmiş ve bant uçları birbirine yapıştırılabilecek şekilde hazırlanmıştır. Kort bezini kaplayan kauçuk kaplama kesilerek ve aşındırılarak bant uçları açılmıştır. Bant uçları keskin olmayan uçlar merkez kısımda birleşecek şekilde basamak modelinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bant uçları daha sonrasında birbirine eşleştirilmiş ve birleşmesi sağlanmıştır (Şekil 6.3). Elde edilen kauçuk yüzeyi hem sıcak hem de soğuk vulkanizasyon tekniği kullanılarak yapışması sağlanmıştır. Elde edilen vulkanize bant mekanik ekleme ve vılkanizasyon yöntemlerine nazaran çok daha iyi birleşme göstermiştir.



Şekil 6.3. Konveyör bantın yapıştırılma şekli.

6.3. Kloropren Esaslı Yapıştırıcılar Üzerine Yapılan Çalışmalar

Polikloropren kauçuğu genellikle çözücü bazlı yapıştırıcı formülasyonlarında kullanılmaktadır. Çeşitli kristallik derecesine sahip olan poliklоprenden yapılmış çözücü bazlı yapıştırıcılar kontak türü yapıştırıcı olarak bilinmektedir. Bu tür yapıştırıcı formülasyonlarında polikloroprenin yanı sıra yapışkanlığı arttırıcı maddeler, antioksidant, metal oksitler ve çözücüler bulunur. Seçilen kloroprenin özelliklerine ve yapışkanlığı arttırıcı maddelere bağlı olarak elde edilen yapıştırıcının yapışma süresi değişmektedir. Yapıştırıcının yapışma zamanını formülasyonda yer alan diğer maddeler de etkilemektedir (Kaya, 2004). Literatürde kloropren esaslı yapıştırıcılar üzerine yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Rudenko vd. (2013) yapmış oldukları çalışmada, polikloropren yapıştırıcı bileşiminin yapışma özelliği üzerine modifiye edilmiş fiber dolguların etkisini incelemişlerdir. Fiber-bor oligomer ile işlem görmüş fiber dolguların yapıştırıcıların yapışma mukavemetini önemli derecede arttırdığını göstermişlerdir. Rudenko vd. (2012) yapmış oldukları farklı bir çalışmada da, fiberlerin yapı ve konsantasyonuna bağlı olarak polikloropren esaslı kauçuk yapıştırıcıların fizikokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilediklerini göstermişlerdir.

Zheleva (2013) yapmış olduğu çalışmada, ek yeri yapışması sırasında, kloropren kauçuk esaslı yapıştırıcıların yapısında bulunan bileşenlerin etkileşim mekanizmasını araştırmayı amaçlamışlardır. Bunun için, polikloropren yapıştırıcıların yapışma özelliği üzerine etki eden fenol formaldehit reçine miktarını, kauçuk bileşiklerinin proses rejimini, reaksiyon koşullarını, yapıştırıcı karışımında bulunan kauçuk ile diğer bileşenlerin etkileşimini incelemişlerdir. Mekanik testler, FTIR analizi ve reolojik çalışmalar sonucu elde edilen veriler kullanılarak yapıştırıcıların karşılaştırılması yapılmıştır. IR spektroskopik sonuçlar, karıştırma prosesinde kauçuk hamuruna reçine eklemenin kauçuk ile reçine ve yapıştırıcı karışımındaki diğer bileşenler arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin oluşmasını kolaylaştırdığını göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, kloropren kauçuk hamurundaki etkileşimleri sağlayacak minimum gerekli reçine miktarı belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada Zheleva ve Samichkov (2014), farklı miktarlarda fenol formaldehit reçine içeren kloropren kauçuk esaslı yapıştırıcı bileşiminin ve kauçuk karışım sisteminin yapıştırıcıların reolojik özellikleri üzerine etkisini inceleyerek optimum proses parametrelerine ulaşmayı hedeflemişlerdir. Bunun için farklı miktarlarda (0, 16, 30, 40 ve 60 phr) fenol formaldehit reçine kullanılarak iki farklı karıştırma şekliyle kloropren esaslı yapıştırıcılar hazırlamışlardır. Reolojik analiz sonuçları, kauçuk hamuruna reçine eklemenin silindirlerde karıştırma esnasında yapılmasının yapışmayı kolaylaştırdığı, yüzeyleri daha iyi ıslattığı ve böylece daha kuvvetli ek yeri yapışması sağladığı görülmüştür.

Kloropren esaslı elastomerik yapıştırıcılar, iyi yapışma özelliği ve yüksek kohezyon mukavemeti nedeniyle mühendisliğin farklı sektörlerinde kullanılmaktadır. Ancak üretim sürecinde, depolama süresince ve hatta yapıştırma sonrası kullanımlarda maruz kaldıkları ısı bağlanma direncini etkiler. Maruz kalınan ısı koşullarına bağlı olarak, yapıştırıcı bağ kuvveti de değişmektedir. Solov'ev vd. (2014) yapmış oldukları çalışmada, termal oksidasyonun kauçuk-metal yapışmada kloropren kauçuğun yapışma mukavemeti ve kristalleşebilme özelliği üzerine etkilerini incelemişlerdir. Hem çözelti içerisindeki kloropren kauçuğun hem de yapıştırma sağlanmış numunelerin 353 K'de zamanla yapışma dirençlerindeki değişim gözlenmiştir. Yapışma direncinin başlangıçta artış gösterdiği ancak belli bir optimum seviyeden sonra azaldığı görülmüştür. Çözelti

ve film halindeki kloropren kauçuğun oksidasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar hem reolojik hem de bağlanma özelliklerinde tekdüze olmayan değişimlere neden olmuştur.

6.4. Kauçuk ve Kauçuk Hammaddeleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan kalsit, karbon siyahı, silika, talk vb. dolgu maddelerine alternatif olabilecek ve kauçuk ürüne yeni özellikler kazandırabilecek dolgu maddeleri araştırılmaktadır. Ooi vd. (2013) yapmış oldukları çalışmada, doğal kauçuk karışımlarında silika ve karbon siyahı yerine palmiye ağacı külünün dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Domcekova vd. (2016), cam üretiminde cam katkı maddelerinden geriye kalan atığı kauçuk bileşiminde alternatif dolgu maddesi olarak değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Ngamsurat vd. (2011) yapmış oldukları çalışmada, atık alçı kalıplarındaki alçı taşının doğal kauçuk hamurlarında dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini ticari alçı taşı ve $CaCO_3$ ile karşılaştırarak araştırmışlardır. Deniz hayvanları kabuklarının ağırlıkça % 90'ından fazlasını kalsiyum karbonat oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalarda, deniz kabukları atığının elastomerlerde dolgu maddesi olarak (Ramezani-Dakhel ve Heshmati, 2013) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Poompradub vd. (2008), doğal kauçuklarda kalsiyum karbonat dolgu maddesi yerine mürekkepbalığı iç kabuğunun kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

Bidkar vd. (2005) yapmış oldukları çalışmada, uçucu kül dolgulu kloropren elastomer kompozitleri elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada termik elektrik santrallerinin madeni atık ürünü olan uçucu külün kloropren kompozitlerin fiziko-mekanik özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bunun için kalsiyum karbonat, talk, kaolin ve uçucu kül dolgulu kompozitler elde edilmiş ve teknik özellikleri kimyasal çapraz bağlanma ve morfolojik çalışmalar ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar kompozit özelliklerinin elostomerin yüksek kristal yapısı ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca ekonomik avantaj sağlaması ve çevre kirliliğinin kontrol altına alınması amacıyla uçucu külün elastomer kompozitlerinde dolgu maddesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.

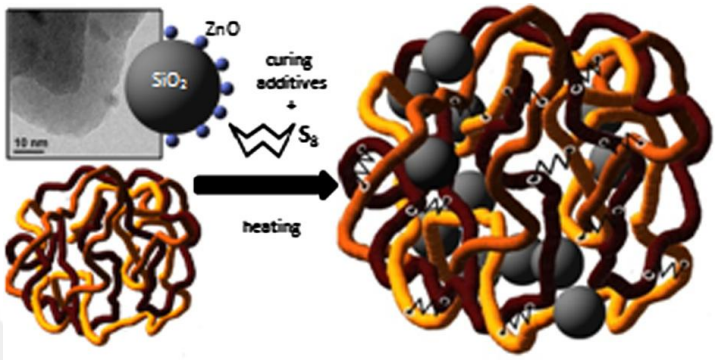
Son yıllarda yapılan çalışmalarda kauçuk hamurlarında alternatif dolgu maddesi olarak kullanılan atıklardan biri de mermer tozudur. Ahmed (2015), kloropren kauçuk

ile uyumlu hale getirilmiş akrilonitril bütadien kauçuk/yüksek yoğunluklu polietilen karışımları hazırlamıştır. Bu karışımlara sabit miktarda (40 phr) endüstriyel bir atık olan mermer atığı eklemiştir. Kloropren kauçuk ve karışım oranının, mermer tozu dolgulu akrilonitril bütadien kauçuk/yüksek yoğunluklu polietilen karışımlarının vulkanizasyon karakteristiği, mekanik ve şişme özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Sonuçlar, ağırlıkça polietilen oranının artışı ile karışımların kopma mukavemeti, yırtılma, modül, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğunda bir artış oluşturduğunu göstermiştir. Ağırlıkça yüksek yoğunluklu polietilen oranı arttıkça karışımın minimum tork ve maksimum tork değeri artarken, Scorch zamanı, vulkanizasyon süresi, kompresyonda kalıcı ezilme ve aşınma kaybı azalmıştır. Ayrıca, yüksek yoğunluklu polietilen miktarının artışı ile hem kopma anındaki uzama değerlerinde hem de şişme katsayı değerlerinde sürekli bir azalma gözlenmiştir. Kloropren esaslı mermer tozu dolgulu karışımlar ile tüm özelliklerde en iyi denge değerleri sağlanmıştır.

Silikalar, kauçuk sanayinde karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahip dolgu maddesi olarak bilinir. Literatür çalışmalarında da karbon siyahlarından sonra en çok incelenen dolgu maddelerinden biri silika olmuştur. Sae-oui vd. (2007) yapmış oldukları çalışmada, amorf silisyum dioksit ile kloropren kauçuk arasındaki etkileşimi nükleer manyetik rezonans tekniği ile incelemişlerdir. Sonuçlar silisyum dioksit yüzeyinde bulunan silanol guruplarının kloropren kauçuk ile kimyasal reaksiyona girebildiğini göstermiştir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kloropren kauçuğun silisyum dioksit varlığında çapraz bağlanmasının mümkün olduğunu göstermişlerdir. Yapılan çalışmalarda, silika dolgulu kloropren kauçuk karışımlarında silika miktarı arttıkça, karışımın viskozitesi dilüsyon etkisi ile önemli derecede arttığı görülmüştür. Ayrıca, silika kloropren kauçuğu kürleme görevi gördüğünden, kauçuk karışımındaki silika miktarının artması hem vulkanizasyon hızını hem de çapraz bağ yoğunluğunu arttırmıştır. Optimum kopma mukavemetine ise yaklaşık olarak 30 phr silika kullanımı ile ulaşılmıştır.

Genel olarak vulkanizasyon hızını arttırmak, vulkanizasyon süresini kısaltmak ve harcanan enerjiyi azaltmak vulkanizasyon proseslerinde istenilen bir durumdur. Yıllar boyunca kauçuk endüstrisinde, hızlandırıcı ve aktivatör görevi görecek çeşitli katkılar kullanılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, kauçuk kompozitlerinin

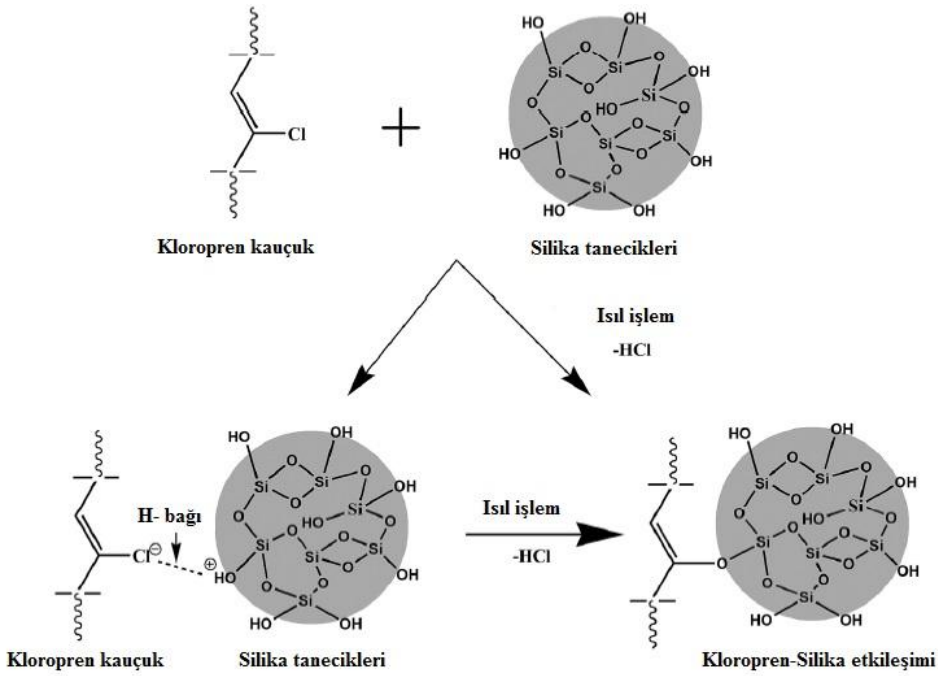
üretiminde ZnO nanoparçacıkların bağlı olduğu silika dolgusunun (ZnO/SiO_2) vulkanizasyon prosesini hızlandırdığı görülmüştür (Susanna, vd., 2015). Vulkanizasyon sürecinde ZnO/SiO_2 nanoparçacıklar hem aktivatör hem de güçlendirici dolgu özelliği göstermektedir. Zn^{2+} iyonları ZnO/SiO_2 nanoparçacıkları içerisinde çok iyi dağılıp kür yapıcı reaktanlara kolaylıkla ulaşabilmektedir (Şekil 6.4).



Şekil 6.4. Kauçuk kompozitlerinin eldesinde ZnO/SiO_2 nanoparçacıklarının kullanımının şematik yapısı (Susanna, vd., 2015).

Susanna vd. (2017) yapmış oldukları farklı bir çalışmada ise, izopren kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanımında aktivatör olarak geleneksel mikro kristal ZnO yerine ZnO/SiO_2 taneciklerinin kullanımının daha etkili olduğunu göstermişlerdir. Geliştirilen bu yeni katalitik dolgunun üstün performansını iki neden ile açıklamışlardır. İlk neden, kürlenme prosesinin başlangıcında kükürtlü bileşiklerin oluşumu için ZnO'nun stearik asit ve kürleyicilerle daha hızlı reaksiyona girmesidir. Diğer neden ise, polisülfür zincirlerin ayrılma mekanizması ile daha hızlı ve çok miktarda mono- ve di- sülfür çapraz bağ kısa zincirlerinin oluşumudur. Ayrıca, ZnO/SiO_2 ile aktive edilmiş vulkanizasyon reaksiyonunun ilk aşamasında, reaktif ara ürün olan stearat bağlı dimerik çinko kompleksinin çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmada oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir.

Benzer bir çalışmada Kapgate ve Das (2014), doğal kauçuk/kloropren kauçuk karışımı içerisinde sol jel yöntemi ile nano silika geliştirmişlerdir (Şekil 6.5). Bu teknik silika dolgusunun harici olarak kauçuk karışımına eklendiği teknik ile kıyaslandığında, silika dağılımının kauçuk karışımı içerisinde çok daha iyi sağlandığını göstermiştir.



Şekil 6.5. Silika yüzeyinde silanol grupları ile kloropren kauçuk arasındaki etkileşim (Kapgate ve Das, 2014).

Yapılan farklı bir çalışmada ise Siriwong vd. (2014), amorf silika yüzeyine organo-alkoksisilan bağlamışlar ve bu değiştirilmiş amorf silika taneciklerini tane buyu analizi, DRIFT ve 29Si NMR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Yapılan çalışmada, 3-aminopropil trietoksisilan, 3-kloropropil trietoksisilan ve bis (3-trietoksililpropil) tetra sülfit olmak üzere 3 farklı organo-alkoksisilan ile çalışılmıştır. Herhangi bir işlem görmemiş amorf silika dolgulu kloropren kauçuk ile silan modifiye edilmiş amorf silika dolgulu kloropren kauçuğun Payne etkisinin büyüklüğü, bağlı kauçuk içeriği ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar silan bağlayıcı türünün hem karışımın işlenebilirliğini hem de kloropren kauçuğun mekanik özelliklerini etkilediğini göstermiştir. Kullanılan üç tür silan bağlayıcı arasından, 3-aminopropil trietoksisilan ve bis (3-trietoksililpropil) tetra sülfit'in dolgu-dolgu etkileşimini 3-kloropropil trietoksisilan'dan daha etkin bir şekilde azaltabildiği Payne etkisi sonuçları ile belirlenmiştir. 3-aminopropil trietoksisilan ve bis (3-trietoksililpropil) tetra sülfit ile modifiye edilmiş amorf silika dolgulu kloropren kauçuk vulkanizasyonunun mekanik özelliklerinin 3-kloropropil trietoksisilan ile modifiye edilmiş amorf silika dolgulu kloropren kauçuklardan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonucun, kauçuk dolgu etkileşiminin artması ve dolgu dağılımının iyileştirilmesinin ortak etkisinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Roy vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada, nano kalsiyum karbonat yüzeyine sol jel yöntemi ile silika kaplamışlar ve elde ettikleri silika kaplı nano kalsiyum karbonatı kloropren kauçuk kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanmışlardır. Silika kaplı nano kalsiyum karbonat dolgulu kloropren nanokompozitlerin nano kalsiyum karbonat dolgulu nanokompozitlere nazaran daha üstün kürlenme, mekanik ve termal özellikler gösterdiği görülmüştür. Silika kaplı nano kalsiyum karbonat içeren kloropren kauçuk kompozit özelliklerinin üstünlüğü, kauçuk matrisi içerisinde çok iyi dağılımı sonucu kauçuk-dolgu etkileşiminin çok daha iyi gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmada ayrıca kauçuk matrisi içerisinde silika kaplı nano kalsiyum karbonatın, nano kalsiyum karbonat nazaran dağılımının çok daha iyi olduğu morfolojik analizler ile de desteklenmiştir.

Zhang vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada, nano silika (SiO_2) içerisine farklı kütlelerde nano seryum oksit (CeO_2) ilave ederek SiO_2-CeO_2 süspansiyonu hazırlamışlardır. Kauçuk matrisi ile SiO_2-CeO_2 uyumluluğunu sağlamak için setil trimetil amounyum bromür kullanılmıştır. Bunun için, setil trimetil amounyum bromür ile SiO_2-CeO_2 nanoparçacıklarına sentez sırasında kimyasal işlem uygulanmıştır. Çalışmalar sonunda elde edilen doğal kauçuk/SiO_2-CeO_2 nanokompozitlerin morfolojileri, reolojik ve mekanik özellikleri, termal oksidatif kararlılığı incelenmiştir. Sonuçlar, doğal kauçuk/SiO_2-CeO_2 içerisinde CeO_2 bulunuşunun daha dar tanecik boyut dağılımı sağlayarak doğal kauçuk matrisi ile dolgu maddelerinin etkileşimini arttırdığını göstermiştir. Ayrıca, CeO_2 yapısı doğal kauçuk/SiO_2-CeO_2 nanokompozit vulkanizatların çapraz bağlanma ve mekanik özelliklerini iyileşmesini sağlamıştır.

Yapılan farklı bir çalışmada ise hidrotermal olarak bozundurulmuş poliester üretan atığının kloropren kauçuğun vulkanizasyon karakterizasyonu, morfolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir (Aprem, vd., 2003). Hidrotermal olarak bozundurulmuş poliester üretan eklenmesi kloropren kauçuğun vulkanizasyon hızını düşürmüştür. Vulkanize olmuş kloroprenin mekanik özellikleri ise gelişmiştir. Şişme yöntemi ile belirlenen çapraz bağ yoğunluğunun, gerilim-gerinim davranımının ve modül ölçümlerinin hidrotermal olarak bozundurulmuş poliester üretan ilavesi ile artış gösterdiği, camsı geçiş sıcaklığında ise önemli bir değişiklik olmadığı belirtilmiştir.

7. MATERYAL VE METOT

7.1. Materyal

Kauçuk hamur reçetelerinde kullanılan ana malzemeler ve özellikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kauçuk hamur reçetelerinde kullanılan ana malzemeler.

Hammaddeler	Türü	Firma	Menşei
Kauçuk	Kloropren Kauçuk (Skyprene B 30)	TOSOH Corporation	Japonya
Dolgu Maddeleri	Karbon Siyahı (Degussa Printex U)	Shanxi Huachang Chemical Co., Ltd.	Çin
	Karbon Siyahı (N330, Furnace Carbon Black Pigment)	Omsk Carbon Group	Rusya
	Silika	Dağaltı A.Ş.	Türkiye
	Talk	Dolkim Maden	Türkiye
	Kalsit ($CaCO_3$, % 99,2)	Niğtaş Mikronize Kalsit Ticaret ve Sanayi Ltd. Şti.	Türkiye
Metal Oksitler	Çinko Oksit (ZnO)	Hepşen Kimya	Türkiye
	Magnezyum Oksit (MgO, % 98)	Akdeniz Minerals	Türkiye
	Kurşun Oksit (PbO)	Merck	Almanya
	Bor Oksit (B_2O_3, % 98)	ETİ Maden İşletmeleri	Türkiye
Reçine	Fenolik Reçine SP 1045	SI Group	ABD
Hızlandırıcılar	Çinko dietil ditiyokarbamat (ZDEC, $C_{10}H_{20}N_2S_4Zn$)	MLPC International	Fransa
	Çinko izopropil ksantat (ZIX)	ABF International Corporation Limited	Çin
	Tetrametil tiyuram disülfür (TMTD, $C_6H_{12}N_2S_4$)	Huangyan Zhedong Rubber Auxiliary Imp. & Exp. Co., Ltd.	Çin
	2-Merkapto benzo diazol (MBT, $C_7H_5NS_2$)	Huangyan Zhedong Rubber Auxiliary Imp. & Exp. Co., Ltd.	Çin
	N,N'-Difenil tiyoüre (DPTU, $C_{13}H_{12}N_2S$, % 98)	Alfa Aesar	Almanya

Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kauçuk hamurlarında dolgu maddesi olarak kullanılan mermer tozu atığı Tekmar Mermer ve Maden İşletmeleri Üretim İhracat ve Tic. A.Ş.'den, midye kabuğu atığı ise Menetrel Gıda San. Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Kullanım öncesi mermer tozu ve midye kabuğu atıkları bilyeli değirmende öğütülmüş, elekten (0,090 mm) geçirilmiş ve etüvde 110°C'de 2 saat kurutulmuştur.

Dolgu maddesi olarak kullanılan bor oksit (B_2O_3) Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiş olup, amorf camsı halde bulunan bor oksitin kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 7.2'de verilmiştir (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Oksit Ürün Kataloğu, 2017).

Çizelge 7.2. Bor oksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

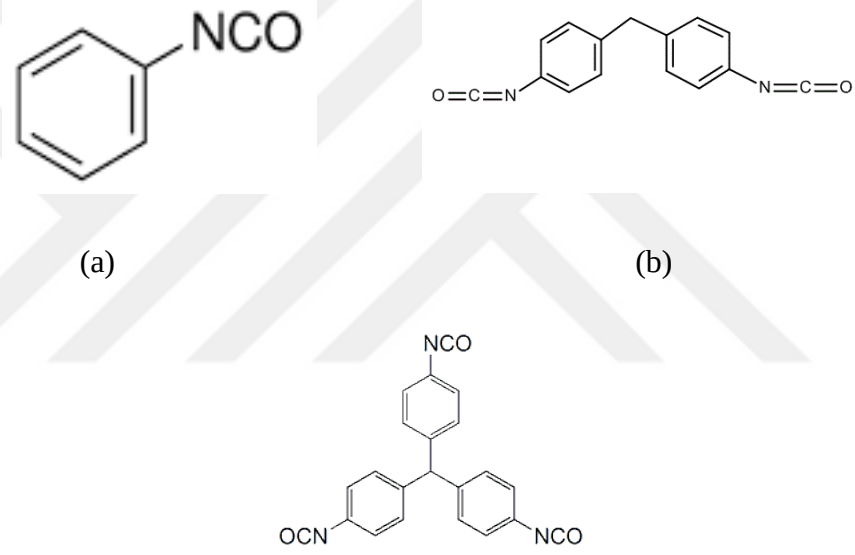
Özgül Ağırlık	1,84 g/cm^3
Molekül Ağırlığı	69,62 g/mol
Erime Noktası	450-465°C
Kimyasal İçerik	% 98 B_2O_3 minimum 500 ppm SO_4 max 10 ppm Cl max 15 ppm Fe max

Dolgu maddesi olarak kullanılan tavuk tüyü atıkları Bilecik tavuk çiftliklerinden temin edilmiştir. İşlenmemiş halde temin edilen tavuk tüyü fiberleri, soğuk vulkanize yapıştırıcılarda dolgu olarak kullanılmadan önce bulundurdukları yağ ve kirden arındırılmaları, sterilize edilmeleri ve de yapılarındaki sudan kurtulmaları için bazı ön işlemlerden geçirilmiştir. İlk olarak, tavuk tüyleri musluk suyu ile yıkanmış ve otoklavda 135°C'de 20 dakika ısıl işlem uygulandıktan sonra etüvde 60°C sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur. Bu işlemlerin ardından, fiberler sap kısmından ayrılmış ve küçük parçalara kesilmiştir. Son olarak, etüvde 105°C'de 2 saat ikinci kez kurutma işlemi ile nem oranı % 10'a düşürülmüştür. Dolgu maddesi olarak kullanılmadan önce laboratuvar tipi mil ile toz haline getirildikten sonra elekten (0,425 μm) geçirilmiştir.

Soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde çözücü olarak kullanılan diklorometan (CH_2Cl_2, % 99,9), etil asetat ($CH_3COOCH_2CH_3$, % 99,5) ve karbon tetraklorür (CCl_4, % 99,9) Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

Kauçuk hamurlarının şişme özelliklerinin incelenmesinde n-hekzan ($CH_3(CH_2)_4CH_3$, Merck) kullanılmıştır.

Soğuk vulkanizasyon yapıştırıcıların uygulamasında ikinci komponent olarak kullanılan sertleştirici (HB Fuller, swift hardener 9502) trifenilmetan-4,4',4'' tirizosiyanat ($C_{22}H_{13}N_3O_3$)'ın etil asetat içerisindeki çözeltisini içermektedir. Sertleştirici etkisinin incelendiği çalışmalarda kullanılan fenil izosiyanat (C_6H_5NCO, ≥ % 99.0) Sigma-Aldrich firmasından, difenilmetan 4,4-diizosiyanat ($C_{15}H_{10}N_2O_2$) Merck firmasından temin edilmiş olup kimyasal yapıları Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



(a) (b)

(c)

Şekil 7.1. Fenil izosiyanat (a), difenilmetan 4,4-diizosiyanat (b) ve trifenilmetan-4,4',4'' tirizosiyanat (c) kimyasal yapısı.

ZnO/SiO_2 taneciklerinin sentezinde kullanılan çinko asetat dihidrat [$Zn(CH_3COO)_2.2\ H_2O$, ekstra saf] ve sodyum hidroksit (NaOH, ekstra saf) Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir.

CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentezinde; seryum (III) nitrat hekzahidrat [$C(NO_3)_3.6\ H_2O$, % 99, Sigma-Aldrich] ve setil trimetil amonyum bromür ($C_{19}H_{42}BrN$, % 98, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Sentez sırasında çözelti pH'ı Merck marka % 25'lik sulu amonyak çözeltisi ($NH_3.H_2O$) ile ayarlanmıştır.

Kauçuk hamurlarında kullanılan dolgu maddelerinin sentezinde, öğütme, eleme ve kurutma işlemlerinde kullanılan cihazlar Çizelge 7.3'de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Dolgu maddelerinin hazırlanmasında kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Cihaz	**Marka**
Laboratuvar tipi bilyalı değirmen	Pulverisette 9, Fritsch, Germany
Laboratuvar tipi elek	Eylullab, KAL-060
Dijital elek sarsma cihazı	Endecotts Octagon
Analitik Terazi	OHAUS, PA214C
Ultrasonik su banyosu	Wise Clean, Wisd Laboratory Instruments, WUC-D06H
Manyetik karıştırıcılı balon ısıtıcı	IsoLab, 1.608.12.901
Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı	Heidolph MR Hei-Standard
Vakum pompası	Diaphragm Vacuum Pump, GM-0.50
Etüv	Jeio Tech, OF-11E
Vakumlu etüv	Blue Pard, DZF-6030A

7.2. Yöntem

7.2.1. Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretimi

Soğuk vulkanize yapıştırıcılar, kauçuk hamur karışımını içeren sement ve sertleştirici olmak üzere iki komponentten oluşmaktadır. Üretim aşamasında ilk olarak 1000-1500 g ağırlıklarında EK 1-14 ve EK-18'de verilen reçetelere uygun bir şekilde kloropren esaslı kauçuk hamur karışımları hazırlanmıştır. Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında BİLLAS Lastik ve Kauçuk San. ve Tic. A.Ş. Kalite Kontrol Laboratuvarlarında bulunan HMO marka laboratuvar tipi iki silindirli açık mil kullanılmıştır (Şekil 7.2). Açık mil hamur makinesinde, sert dökümden yapılmış iki silindir paralel olarak yataklar içerisinde birbirine doğru dönmekte ve iki silindirin dönüş hızları farkı olan friksiyon 1:1,05 ile 1:1,25 arasında ayarlanabilmektedir. Laboratuvar milinin teknik özellikleri Çizelge 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7.4. Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar tipi iki silindirli açık milin teknik özellikleri.

Silindir çapı	16 cm
Silindir uzunluğu	40 cm
Ön merdane dönme hızı	7 m/s
Maksimum merdane aralığı	1,5 cm
Çalışma kapasitesi	0,5-2 kg

Kauçuk hamurunun açık milde hazırlanması işleminde, kauçuk hamurunu oluşturan bileşenler sırasıyla iki silindir arasına beslenir, silindirler döndükçe bileşenler karışır, silindirin arka kısmından dökülen hamur parçaları yeniden silindir içerisine beslenerek istenilen kıvamda homojen hamur karışımı elde edilene kadar işlem tekrarlanır.



Şekil 7.2. Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar tipi iki silindirli açık mil.

EK 1-14 ve EK-18'de verilen reçetelere uygun kauçuk hamur karışımı hazırlanmasında ilk olarak kloropren kauçuk 3-4 dakika soğuk milden geçirilerek homojen kıvamlı hamur haline getirilmiştir (Şekil 7.3). Bu esnada kloropren yapısındaki polimer zincirleri açılmış olup vulkanizasyon için uygun duruma getirilmiştir. Bu işlem

sırasında valslerin düşük friksiyonda çalışmasına ve sıcaklığın 35-50°C aralığında olmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 7.3. Kloropren kauçuğun homojen kıvamlı hamur haline getirilmesi.

Daha sonra hamur halindeki kloropren kauçuğa reçetelerdeki hammadde oranları esas alınarak ilk olarak dolgu maddeleri ilave edilmiştir (Şekil 7.4).



Şekil 7.4. Kloropren kauçuk hamuruna dolgu maddelerinin eklenmesi.

Bu şekilde bir müddet daha açık milden geçirildikten sonra metal oksitler ve son aşamada hızlandırıcılar eklenerek yarı mamül hazırlanmıştır (Şekil 7.5).



Şekil 7.5. Kloropren kauçuk hamuruna metal oksit ve hızlandırıcıların eklenmesi.

Son olarak hazırlanan hamur miller vasıtasıyla inceltilmiş ve küçük parçalara ayrılmıştır. Kesilen küçük hamur parçaları belirlenmiş çözücü içerisine atılmış ve böylece hazırlanan hamurun kendiliğinden vulkanize olması engellenmiştir. Kauçuk çözücü karışımı oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı (Stuart Scientific, SS3) ile karıştırılarak kauçuk parçalarının tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Karıştırma sonunda elde edilen birinci komponent olan sement hava almayacak şekilde cam kaplarda depolanmıştır (Şekil 7.6).



Şekil 7.6. Depolanan soğuk vulkanize yapıştırıcı sementleri.

Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde Çizelge 7.5'de verilen başlangıç kauçuk hamur karışım reçetesi esas alınmış olup, en iyi yapışma mukavemeti sağlayacak yapıştırıcı reçetesi oluşturulmasında;

- Dolgu maddelerinin (kalsit, mermer tozu, midye kabuğu atığı, tavuk tüyü, genleşmiş perlit, silika, talk, karbon siyahı, bor oksit, ZnO/SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 tanecikleri),
- Reçinelerin (SP 1045),
- Metal oksitlerin (MgO, ZnO ve PbO),
- Hızlandırıcıların (MBT, TMTD, ZDEC, ZIX, DPTU),

tür, miktar ve oranlarının etkisi incelenmiştir.

Çizelge 7.5. Başlangıç kauçuk hamur karışım reçetesi.

Hammadde	**Miktar (phr)**
Kloropren Kauçuk	100
Silisyum Dioksit	9
Kalsit	6
Karbon Siyahı	1
Çinko Oksit	3
Magnezyum Oksit	7
Hızlandırıcı	3,5
TOPLAM	**129,5**

7.2.2. Konveyör bant numunelerinin hazırlanması ve soğuk vulkanize yapıştırıcıların numunelere uygulanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan konveyör bant numunelerinin hazırlanmasında Billas Lastik ve Kauçuk San. Tic. A.Ş. tarafından üretilen Ovakent marka tabii kauçuk esaslı 4 kat çözgüleri poliester, atkıları poliamit olan EP 160 kort bezli konveyör bant kullanılmıştır. Konveyör bant ilk olarak yaklaşık 30x150 mm ebatlarında kesilmiştir. Daha sonra kesilen konveyör bant numuneleri kort bezine kadar spiral taşı ile taşlanmıştır (Şekil 7.7).



Şekil 7.7. Kesilen ve taşlanan konveyör bant numuneleri.

Konveyör bant numunelerine soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulamasında sırasıyla aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir:

Numunelerin yüzeyinde kauçuk tozları ve yağ kalmaması için hekzan ile silinerek yüzey temizliği sağlanmıştır. Numuneler üzerinde 30x100 mm ebatlarında soğuk vulkanize yapıştırıcının uygulanacağı alanlar belirlenmiştir (Şekil 7.8).



Şekil 7.8. Uygulamaya hazırlanan konveyör bant numuneleri.

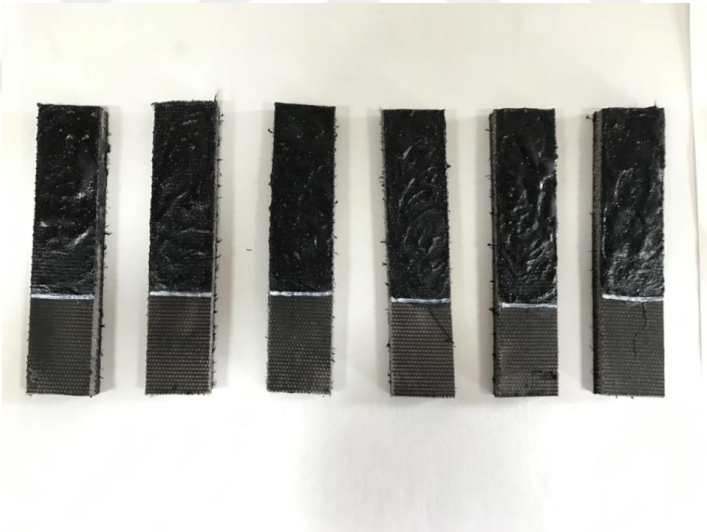
Yapıştırılmaya hazırlanan konveyör bant numunelerinin her iki yüzeyine sertleştirici ile karıştırılmış soğuk vulkanize yapıştırıcı sürülmüştür (Şekil 7.9). Yapıştırıcı uygulamasında fırça kullanılmış olup yapıştırıcı sürülen yüzeylerin hava kabarcıkları

oluşturmamasına dikkat edilmiştir. Yapıştırıcı sürülen her numunenin iyice kuruması için 1 saat beklenilmiştir.



Şekil 7.9. Soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulanmış konveyör bant numuneleri.

1 saat sonunda konveyör bant numunelerine ikinci kat yapıştırıcı karışımı sürülmüş ve 15 dakika beklenilmiştir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10. Yapıştırma öncesi konveyör bant numuneleri.

15 dakika sonunda sürülen yapıştırıcı tam kurumamışken bantların yapıştırıcı sürülen alanları üst üste gelecek şekilde yapıştırılmıştır (Şekil 7.11).



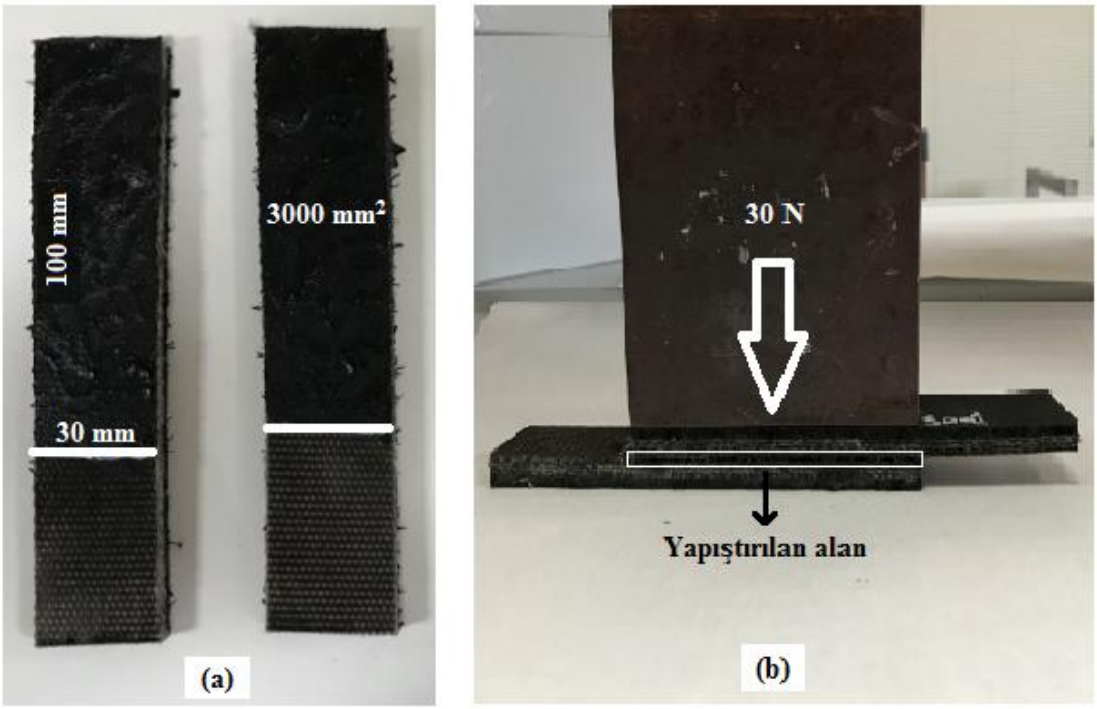
Şekil 7.11. Yapıştırılmış konveyör bant numuneleri.

Konveyör bant numuneleri üzerinde yapıştırıcı uygulanan alan 3000 mm^2 (30x100 mm) olup (Şekil 7.12 (a)), bu alan üzerine 3, 6 ve 9 kg ağırlıklar konulmuş ve sırasıyla 30, 60 ve 90 N kuvvet uygulanması sağlanmıştır (Şekil 7.12 (b)). Böylece yapıştırıcı uygulanan alana uygulanan basınç aşağıdaki gibi 10, 20 ve 30 kPa olacak şekilde hesaplanmıştır:

$$\frac{30\ N}{3000\ m^2} \times \frac{10^6 mm^2}{1\ m^2} \times \frac{1\ Pa}{1\ N/m^2} \times \frac{1\ kPa}{1000\ Pa} = 10\ kPa \tag{7.1}$$

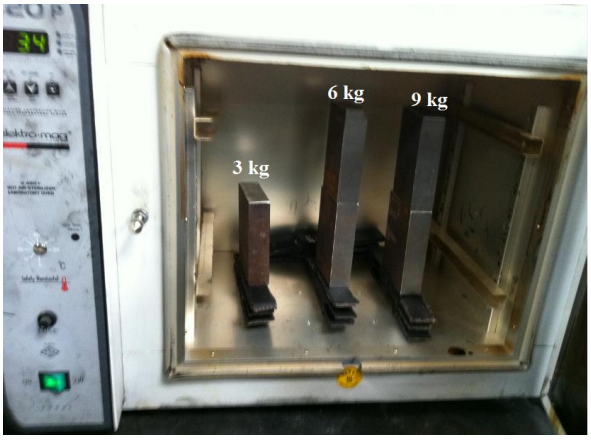
$$\frac{60\ N}{3000\ m^2} \times \frac{10^6 mm^2}{1\ m^2} \times \frac{1\ Pa}{1\ N/m^2} \times \frac{1\ kPa}{1000\ Pa} = 20\ kPa \tag{7.2}$$

$$\frac{90\ N}{3000\ m^2} \times \frac{10^6 mm^2}{1\ m^2} \times \frac{1\ Pa}{1\ N/m^2} \times \frac{1\ kPa}{1000\ Pa} = 30\ kPa \tag{7.3}$$



Şekil 7.12. (a) Yapıştırıcı sürülen konveyör bant numuneleri ve (b) yapıştırılan alana basınç uygulanışı.

Sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla numunelerin etüv içerisinde 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda yapışması sağlanmıştır (Şekil 7.13).



Şekil 7.13. Etüv içerisindeki konveyör bant numuneleri.

7.2.3. Endüstriyel soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulama koşullarının belirlenmesi

Tez kapsamında geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma kapasitelerinin karşılaştırılması amacıyla piyasada en çok kullanılan üç farklı endüstriyel ürün kullanılmıştır. Endüstriyel ürünlerin uygulama koşullarının

belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda yapışma özelliklerine etki eden aşağıdaki etkenler incelenmiştir:

- Zaman: 4, 8, 24 saat
- Sıcaklık: 25°C, 35°C, 45°C
- Basınç: 10 kPa, 20 kPa, 30 kPa

Her uygulama sonunda yapıştırıcıların yapışma özelliği, çekme-kopma test cihazı ile yapılan kayma gerilmesi testleri ile belirlenmiştir.

7.2.4. Reolojik özelliklerin tayini

Farklı reçetelere göre hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla BİLLAS Lastik ve Kauçuk San. ve Tic. A.Ş. Kalite Kontrol Laboratuvarlarında bulunan reometre cihazı (60 Tech M 2000 A MDR, Moving Die Rheometer) kullanılmıştır (Şekil 7.14). Numunelere ASTM D 1646 standartına uygun olarak 190°C sıcaklık ve yüksek basınç altında salınım gerilimi uygulanmış ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Böylece farklı reçetelere göre hazırlanan kauçuk hamurların tork zaman grafiklerinden reolojik parametreleri belirlenmiştir. Bu parametreler kauçuk endüstrisinde sıklıkla kullanılan; minimum tork (M_L), scorch süresi (t_{s2}), optimum pişme süresi (t_{c90}), maksimum tork (M_H), tork farkı (ΔTork) ve vulkanize hız endeksidir (Ishiaku, U. S., vd., 2000; Moresco, S., vd., 2016). Vulkanizasyon reaksiyon hızının bir göstergesi olan Vulkanize Hız Endeksi (min^{-1}) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Sabzekar, vd., 2015):

$$Vulkanize\ Hız\ Endeksi\ (CRI) = \frac{100}{t_{c90} - t_{s2}} \tag{7.4}$$



Şekil 7.14. 60 Tech M 2000 A MDR hareketli kalıp reometresi.

7.2.5. Kayma gerilmesi testi

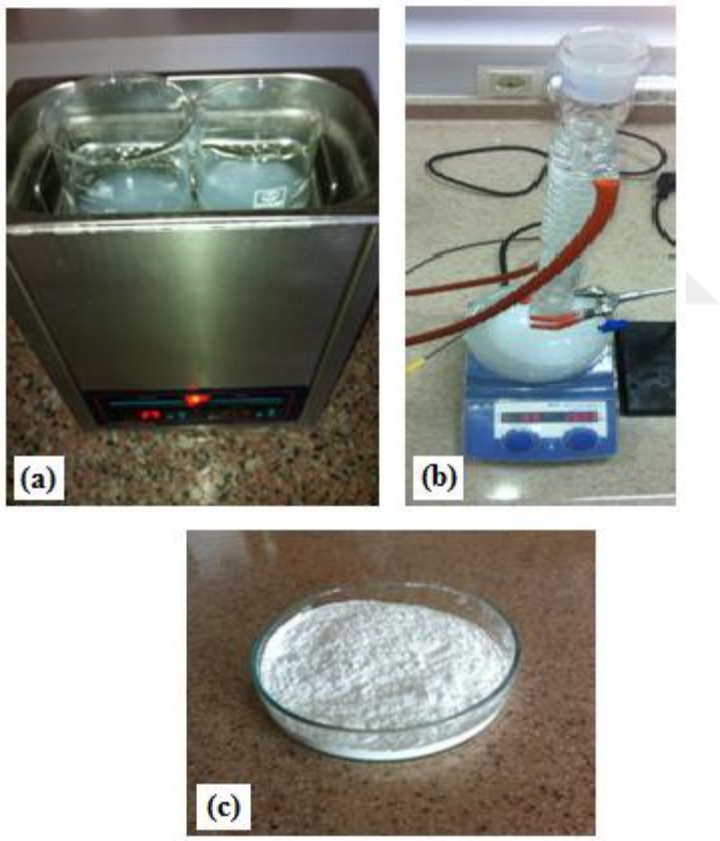
Değişik sıcaklık ve basınç altındaki yapışması sağlanan konveyör bant numunelerine 4, 8 ve 24 saat yapışma süreleri sonunda, BİLLAS Lastik ve Kauçuk San. ve Tic. A.Ş. Kalite Kontrol Laboratuvarlarında bulunan Devotrans (DVT FU 50) marka çekme-kopma test cihazı kullanılarak kayma gerilmesi testleri uygulanmıştır (Şekil 7.15).



Şekil 7.15. Kayma gerilmesi testi uygulaması.

7.2.6. ZnO/SiO_2 taneciklerinin sentezi ve karakterizasyonu

ZnO bağlı SiO_2 taneciklerinin sentezinde sol-jel yöntemi kullanılmıştır (Susanna, vd., 2015). Toz halindeki SiO_2 tanecikleri 450 mL etanol içerisinde sonikasyon (Titreşim: 1 s; 20 kHz) ile 10 dakika dispers edilmiş (Şekil 7.16 (a)) ve daha sonrasında manyetik karıştırıcı altında 65°C'e kadar ısıtılmıştır. $Zn(CH_3COO)_2.2\ H_2O$ (0,1 mol) ve NaOH (0,05 mol) 65°C'de karışmakta olan SiO_2 süspansiyonuna eklenmiştir. Böylece hidroliz ile oluşan ZnO nanoparçacıklarının silika yüzeyinde kondanse olması sağlanmıştır. Süspansiyon 20 dakika boyunca 65°C'de manyetik karıştırıcı (1000-1500 rpm) ile karıştırılmıştır (Şekil 7.16 (b)). Bu süre sonunda elde edilen ZnO/SiO_2 tanecikleri filtrelenmiş ve etanol ile 3 kez yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur (Şekil 7.16 (c)).



Şekil 7.16. ZnO/SiO_2 taneciklerinin sentez sürecinden görseller.

Sentezlenen ZnO/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM, Bruker, Germany) ve SEM ile entegre çalışabilen enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS, Bruker, Germany) kullanılarak yüzey morfolojisi incelenmiş ve bölgesel elemental analizi gerçekleştirilmiştir.

7.2.7. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentezi ve karakterizasyonu

CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentezinde ilk olarak silika (30 g) 100°C'de vakumlu etüvde 2 saat kurutulmuştur. Tamamen kurutulan silika 200 mL distile su içeren üç boyunlu cam balona aktarılmış ve karışım kararlı SiO_2 emülsiyonu oluşturana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (Şekil 7.17 (a)). Karışım sonrası emülsiyonun sıcaklığı 100°C'e getirilmiş ve cam balon içerisine 11,6 mL 0,5 mol/L $Ce(NO_3)_3.6\ H_2O$ çözeltisi ile 2,5 g setil trimetil amonyum bromür eklenmiştir. % 25'lik amonyak çözeltisi kullanılarak pH 10'a ayarlanmıştır. Karışım, 100°C'de 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süreç sonunda, $Ce(NO_3)_3.6\ H_2O$'dan $Ce(OH)_3$'e dönüşerek silika yüzeyine kaplanması sağlanmıştır (Zhang, vd., 2016). 30 dakika sonunda elde edilen CeO_2/SiO_2 tanecikleri filtrelenerek distile su ile yıkanmış (Şekil 7.17 (b)) ve vakum altında 100°C'de kurutulmuştur (Şekil 7.17 (c)).



Şekil 7.17. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentez sürecinden görseller.

Sentezlenen CeO_2/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Bruker, Germany) ve SEM ile entegre çalışabilen enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS, Bruker, Germany) ile gerçekleştirilmiştir.

7.2.8. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların endüstriyel boyutta üretimi

Endüstriyel boyutta deneme üretimi için daha önce laboratuvar ölçekte (1-1,5 kg) üretimi gerçekleştirilen geliştirme reçetelerinden SVY_G 8 kullanılmış ve reçete içerisindeki tüm ham madde miktarları 10 katına çıkarılmıştır. Kauçuk hamur karışımı, Billas Lastik ve Kauçuk San. Tic. A.Ş. üretim hattında bulunan 40 cm çapında 90 cm uzunluğunda silindirlere sahip iki silindirli açık karıştırma mili (YI TZUNG Precision Machinery Corp., TAIWAN R.O.C) kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 7.18).



Şekil 7.18. İki silindirli açık karıştırma mili.

Kauçuk hamurunun karıştırılmasında valslerin düşük friksiyonda çalışılması sağlanarak harman sıcaklığının artması engellenmiştir. Ayrıca silindirlere soğuk su beslenmiş olup karışım süresince kauçuk hamurunun sıcaklığı 35-50°C'de sabit tutulmuştur. Açık karıştırma işleminde ilk olarak kloropren kauçuk soğuk milde homojen hamur haline getirilmiştir (Şekil 7.19).



Şekil 7.19. Kloropren kauçuğun homojen hamur haline getirilmesi.

Milde tamamen hamur haline gelen karışıma dolgu maddeleri olan karbon siyahı (Şekil 7.20) ve silika (Şekil 7.21) ilave edilmiş ve hamur içerisinde iyi bir dağılım oluşana kadar milde karıştırmaya devam edilmiştir.



Şekil 7.20. Karbon siyahı dolgu maddesinin kloropren kauçuk hamuru ile karışımı.



Şekil 7.21. Silika dolgu maddesinin kloropren kauçuk hamuru ile karışımı.

Daha sonra da metal oksitler ve hızlandırıcılar ilave edilmiştir (Şekil 7.22). Kauçuk hamuruna mil üzerinde yapılan kesme işlemi ile tüm katkıların homojen bir karışım oluşturması sağlanmıştır.



Şekil 7.22. Metal oksitlerin ve hızlandırıcıların kloropren kauçuk hamuru ile karışımı.

Elde edilen homojen kauçuk hamuru miller vasıtasıyla bant haline getirilmiştir (Şekil 7.23).



Şekil 7.23. Kloropren kauçuk hamurunun bant haline getirilmesi.

Bant haline getirilen kauçuk hamuru laboratuvar ölçekli çalışmalarda olduğu gibi küçük parçalara ayrılmış ve çözücü içerisinde çözünmesi sağlanmıştır.

7.2.9. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcının endüstriyel boyutta tekstil konveyör bantlara uygulanması

Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların konveyör bantlarda yapışma özelliğinin belirlenmesi amacıyla yapılan uygulamalarda; SVY_G 8 reçetesine göre endüstriyel boyutta üretimi gerçekleştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcı ile BİLLAS Lastik ve Kauçuk San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilen EP 125, 10 mm, 4 kat tekstil konveyör bant kullanılmıştır. Yapılan çalışmada ilk olarak kullanılan 4 kat kord bezli bant için 3 basamak kat alma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.24). Kat alırken bir alttaki kord bezine zarar vermeden işlem yapılmasına özen gösterilmiştir. Kat alma işlemi, merdiven basamağı şeklinde 5 cm'lik aralıklarla yapılmıştır. Sonrasında basamaklar taşlanarak yapışma için uygun bir yüzey hazırlanmıştır.



Şekil 7.24. Katları ayrılmış ve taşlanmış konveyör bant numuneleri.

Eklemeye hazırlanan her iki yüzeye sertleştirici ile karıştırılmış soğuk vulkanize yapıştırıcı sürülmüştür (Şekil 7.25).



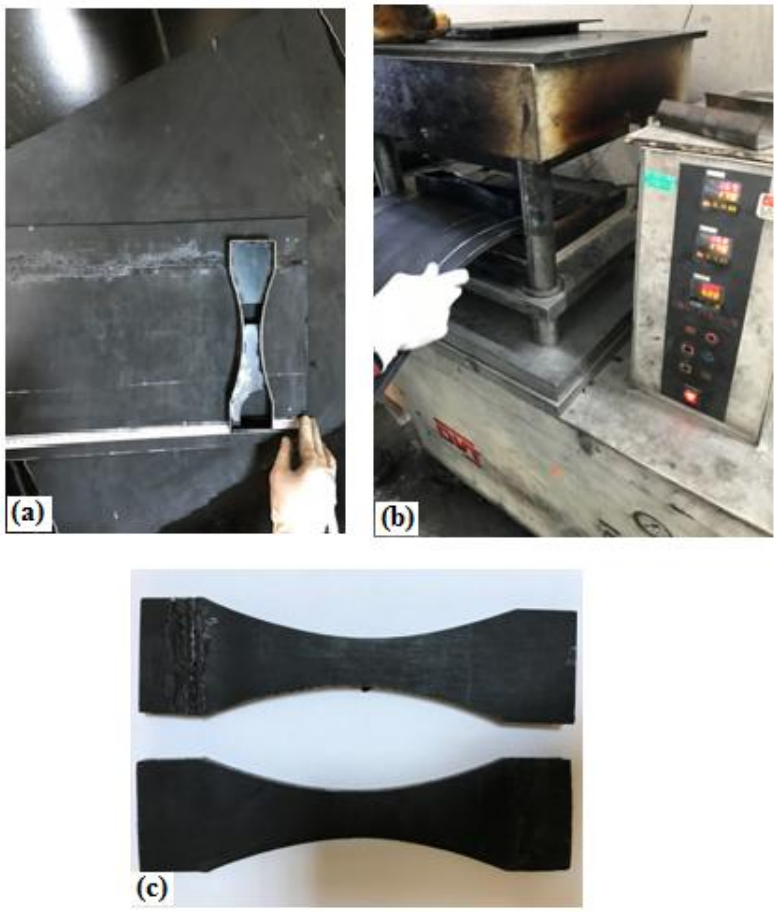
Şekil 7.25. Soğuk vulkanize yapıştırıcının konveyör bantlara uygulanması.

45 dakika beklenerek yapıştırıcının tekstil içine iyice nüfuz etmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda ikinci kat yapıştırıcı uygulanmış ve 15 dakika beklenmiştir (Şekil 7.26).



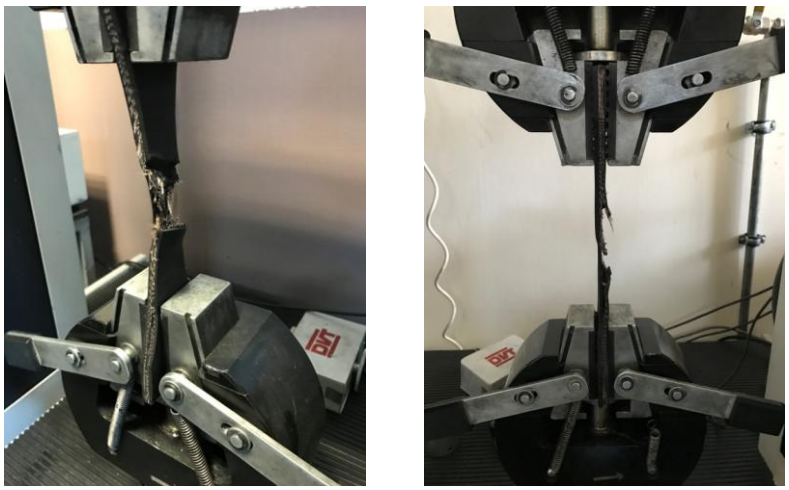
Şekil 7.26. İkinci kat soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulanmış konveyör bant numuneleri.

15 dakika sonunda konveyör banttaki tüm katların uç uca gelmesine dikkat ederek konveyör bantın her iki kısmı birleştirilmiştir. Konveyör bantın alt ve üst yüzeyinde yapışan alanda oluşan boşluklar soğuk vulkanize yapıştırıcı ile doldurulmuştur. Yapıştırılan bant analiz süresine kadar sabit ağırlık altında tutulmuştur. Yapışma süresi sonunda konveyör bantın yapıştırılan alanından analiz edilecek alanlar belirlenmiş (Şekil 7.27 (a)) ve TS EN ISO 14890 standartına göre papyon şeklinde konveyör bant numuneleri pres kullanarak kesilmiştir (Şekil 7.27 (b)).



Şekil 7.27. Papyon şeklindeki konveyör bant numuneleri ve hazırlanışı.

Hazırlanan çekme numuneleri TS EN ISO 14890 standartına uygun şekilde 100 mm/s hızda çekme deneyine tabi tutulmuştur (Şekil 7.28).



Şekil 7.28. Konveyör bant numunelerine çekme testinin uygulanması.

8. DENEYSEL BULGULAR

8.1. Endüstriyel Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Uygulama Koşulları

Endüstriyel soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulama koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda piyasada sıklıkla kullanılmakta olan üç farklı marka soğuk vulkanize yapıştırıcı kullanılmış olup, bu yapıştırıcıların farklı sıcaklık (25, 35 ve 45°C), basınç (10, 20 ve 30 kPa) ve yapışma süresi (4, 8, 24 saat) sonunda kayma gerilmesi değerleri belirlenmiştir.

Çizelge 8.1, 8.2 ve 8.3'de sırasıyla bu üç farklı marka soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları verilmiştir. Her üç yapıştırıcı uygulamasında da zaman, ortam sıcaklığı ve uygulama sonrasında yapıştırma yüzeyine uygulanan basınç artışı ile yapışma özelliklerinin arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 8.1. I. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları.

Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Basınç					
		10 kPa		20 kPa		30 kPa	
		Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
25	4	2500	0,83	2510	0,84	2640	0,88
	8	2700	0,90	2770	0,92	3420	1,14
	24	4300	1,43	4540	1,51	4900	1,63
35	4	2770	0,92	2920	0,92	3050	1,02
	8	3930	1,31	4340	1,31	4460	1,49
	24	4800	1,60	4850	1,64	4920	1,64
45	4	3650	1,22	3840	1,28	4230	1,41
	8	4270	1,42	4490	1,45	4620	1,54
	24	5020	1,67	5150	1,67	5730	1,91

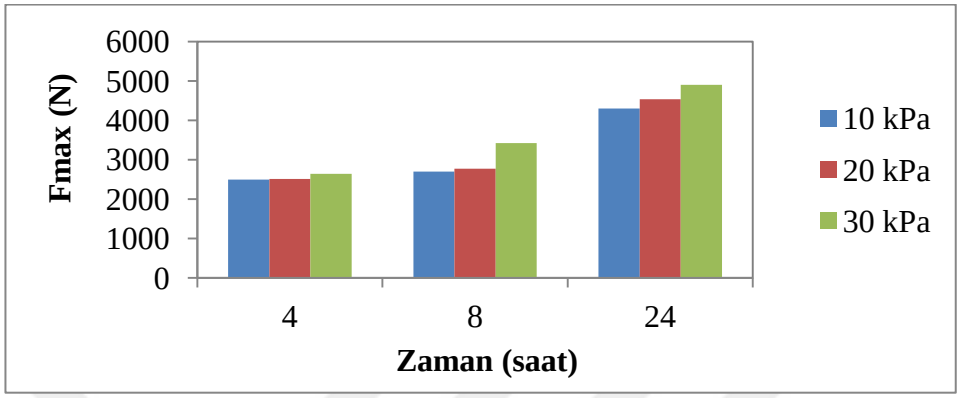
Çizelge 8.2. II. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları**.**

Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Basınç					
		10 kPa		20 kPa		30 kPa	
		Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
25	4	2430	0,81	2720	0,91	2750	0,92
	8	2970	0,99	3050	1,02	3380	1,13
	24	3550	1,18	4090	1,36	4110	1,37
35	4	3320	1,11	3420	1,14	3440	1,15
	8	3510	1,17	3760	1,25	4040	1,35
	24	4510	1,50	4740	1,58	4890	1,63
45	4	3470	1,16	3690	1,23	3830	1,28
	8	3880	1,29	3990	1,33	4120	1,37
	24	4900	1,63	5290	1,76	6310	2,10

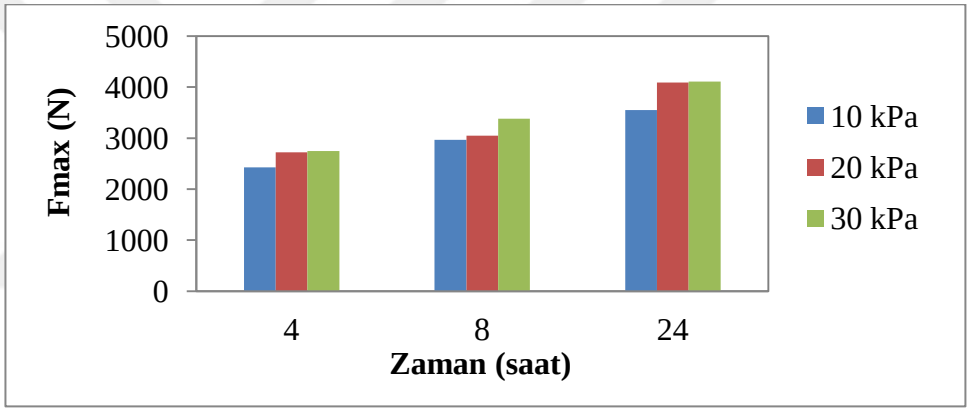
Çizelge 8.3. III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık, basınç ve zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları.

Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Basınç					
		10 kPa		20 kPa		30 kPa	
		Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
25	4	2240	0,75	2630	0,88	2640	0,82
	8	3110	1,04	3190	1,06	3680	1,23
	24	4300	1,43	4610	1,54	4930	1,64
35	4	2580	0,86	3260	1,09	3390	1,13
	8	3420	1,14	3890	1,30	4310	1,44
	24	4510	1,50	4790	1,60	5000	1,67
45	4	3000	1,00	3790	1,26	3880	1,29
	8	3880	1,29	4230	1,41	4420	1,47
	24	4560	1,52	5000	1,67	5250	1,75

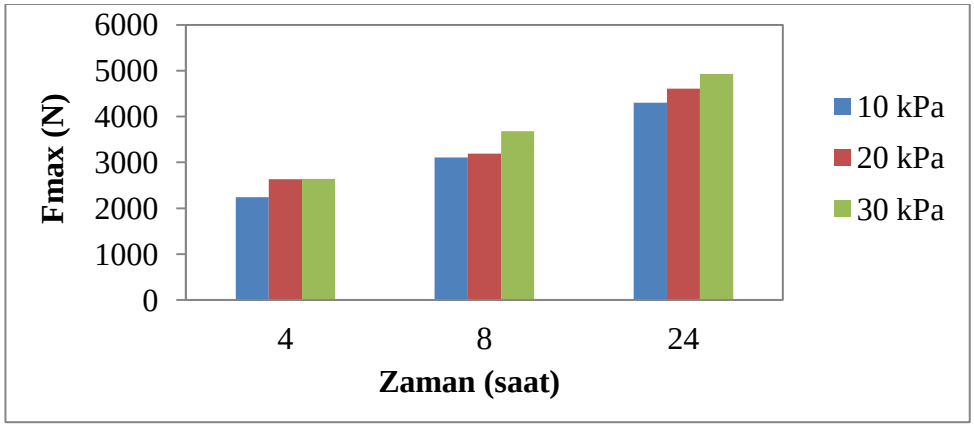
Şekil 8.1'de 25°C ortam sıcaklığında farklı basınç koşullarında konveyör bant numunelerine uygulanan I., II. ve III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



(a)



(b)

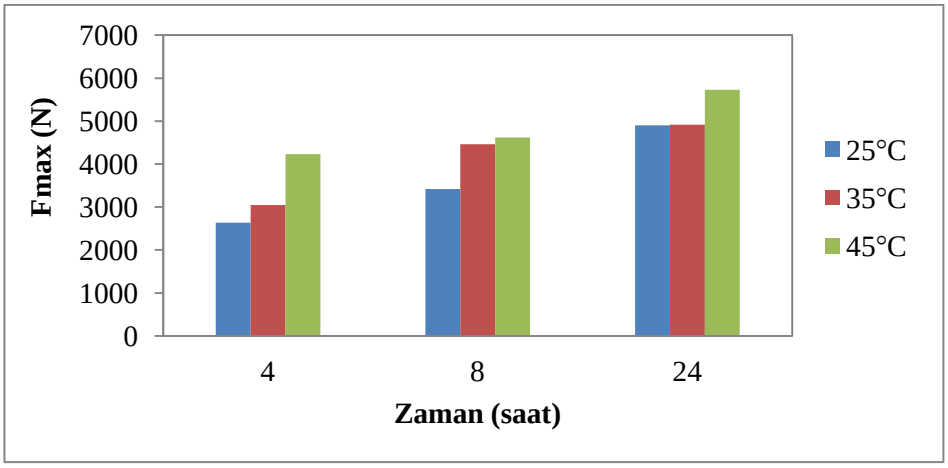


(c)

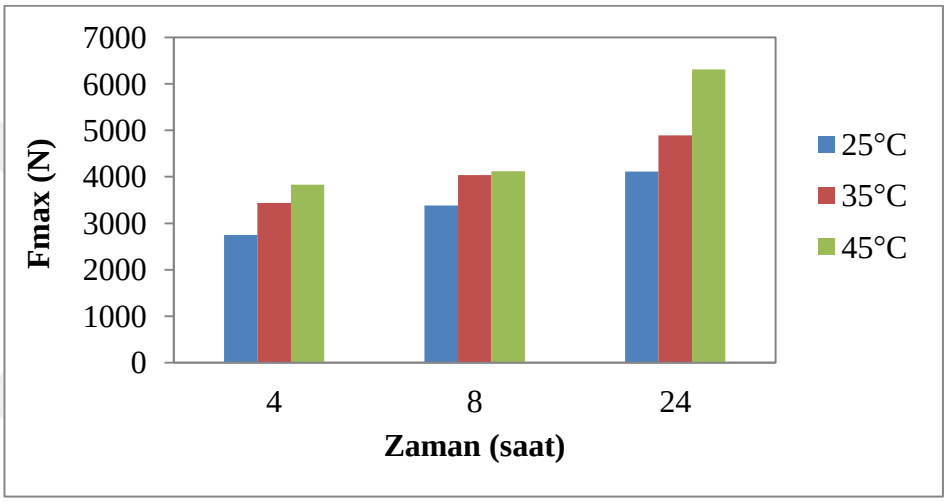
Şekil 8.1. (a) I. Endüstriyel Ürün, (b) II. Endüstriyel Ürün ve (c) III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının basınç ve zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C).

Endüstriyel soğuk vulkanize yapıştırıcıların farklı basınç koşullarında zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında, her üç yapıştırıcı için de basınç ve yapışma süresi arttıkça kayma gerilmesi değerleri artış göstermiştir. Kayma gerilmesi değerleri kıyaslandığında 4930 N max kuvvet ile en yüksek kayma gerilmesi değerine 30 kPa basınç altında 24 saat yapışma süresi sonunda III. Endüstriyel Ürün ile ulaşılmıştır.

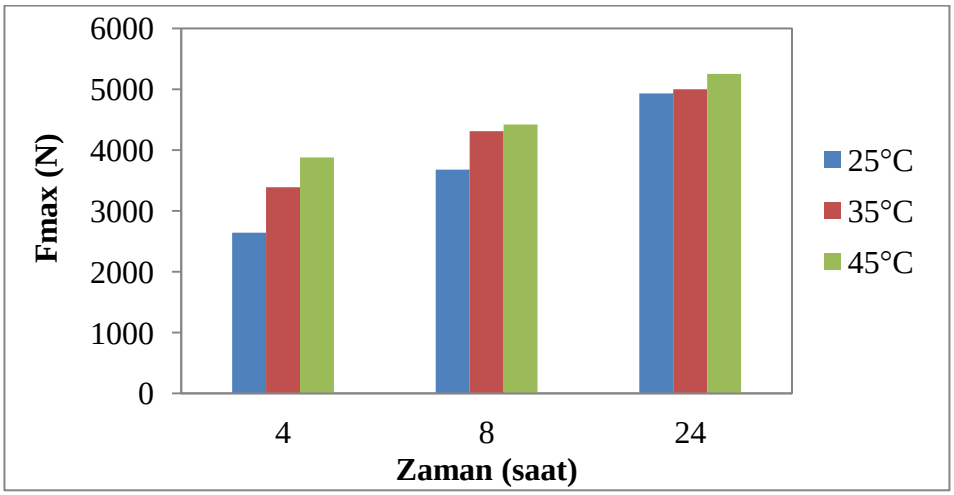
Şekil 8.2'de 30 kPa basınç altında farklı sıcaklıklarda yapışması sağlanan I., II. ve III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır. Her üç yapıştırıcı için de sıcaklık ve ve yapışma süresinin artışı kayma gerilmesi değerlerinin artışını sağlamıştır. Kayma gerilmesi değerleri kıyaslandığında 6310 N max kuvvet ile en yüksek kayma gerilmesi değerine 45°C sıcaklıkta 24 saat süre sonunda II. Endüstriyel Ürün ile ulaşılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.2. (a) I. Endüstriyel Ürün, (b) II. Endüstriyel Ürün ve (c) III. Endüstriyel Ürün soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcaklık ve zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: P=30 kPa).

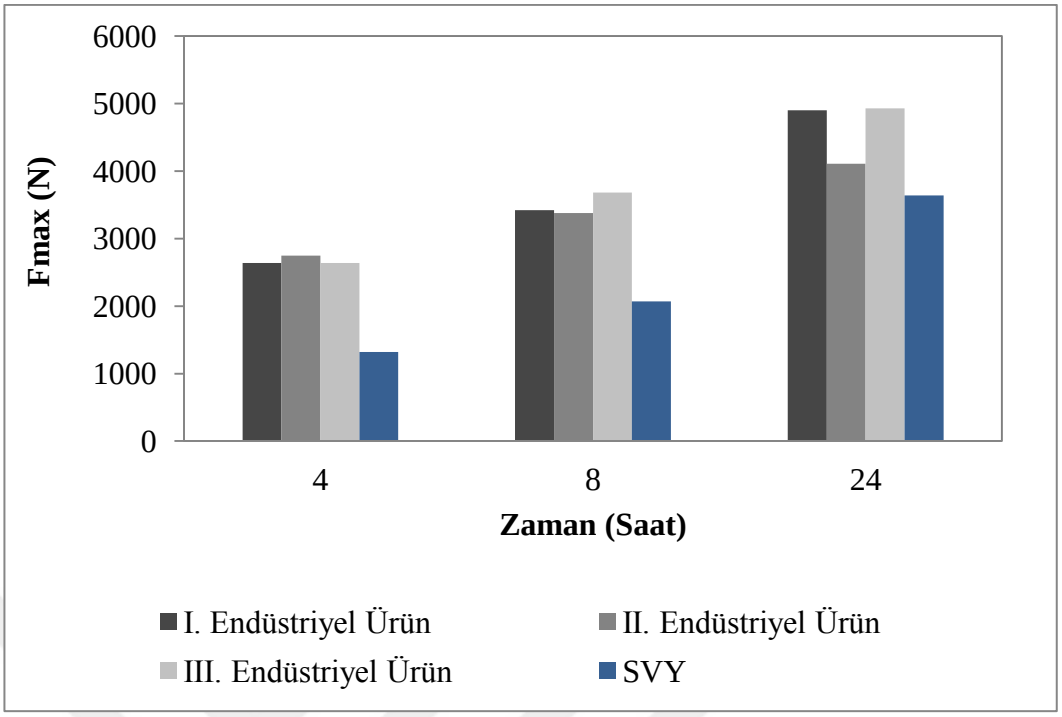
8.2. Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Üretimi ve Yapışma Özellikleri

Çizelge 7.5'de verilen başlangıç kauçuk hamur karışım reçetesi esas alınarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcı, konveyör bant numunelerine uygulanmıştır. 25°C ve 30 kPa basınç altında yapışması sağlanan konveyör bant numunelerine; 4, 8 ve 24 saat sonlarında yapışma özelliğinin belirlenmesi amacıyla kayma gerilmesi testleri uygulanmştır. Çizelge 8.4'de elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcının zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.4. Başlangıç reçetesine göre hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY	1320	0,440	2070	0,690	3640	1,213

Şekil 8.3'de başlangıç reçetesine göre elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcının zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 8.3. Başlangıç reçetesine göre hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcının zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Şekil 8.3'de verilen kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında, elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcının kayma gerilmesi değerlerinin endüstriyel ürünlerin değerlerine göre oldukça düşük olduğu görülmüştür. Endüstriyel ürünlerin ortalama maksimum kayma gerilmesi değerleri 4, 8 ve 24 saat sonlarında sırasıyla 2677, 3493 ve 4647 N iken elde edilen ilk ürünün kayma gerilmesi değerlerinin ise 1320, 2070 ve 3640 N olduğu görülmüştür. İlk 4 saat sonunda kayma gerilmesi değeri endüstriyel ürünlere nazaran % 51 oranında düşükken, 8 ve 24 saat sonunda bu oran % 41 ve % 22'dir. İlk saatlerde kayma gerilmesinin daha düşük değerlerde olması elde edilen yapıştırıcının endüstriyel ürünlere nazaran yapışma mukavemetinin düşük olmasının yanı sıra kürlenme hızının da düşük olduğunu göstermektedir.

8.2.1. Çözücülerin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Yapıştırıcıların büyük bir çoğunluğunu çözücüler oluşturur. Viskozite yapıştırıcıların en önemli özelliklerindendir. Yapıştırıcıların kolay uygulanabilmesi ve yapıştırmadan sorumlu ana maddenin yapıştırılacak yüzeyin her noktasına taşınması ve

her bölgesinde eşit miktarda bulunması çözücü ve seyrelticiler ile mümkün olmaktadır (Kaya, 2004). Ticari soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde çoğunlukla çözücü olarak trikloretilen kullanılmaktadır. Ancak trikloraetilen Dünya Sağlık Örgütü tarafından 2012'de insanlarda kanserojen olan maddeler arasına alınmıştır. Yapılan çalışmada, çözücü olarak kanıtlanmış kanserojen etkisi olmayan etil asetat, diklorometan ve karbon tetraklorür kullanılmıştır (International Agency for Research on Cancer, 2012). Yapıştırıcıların yapışma özelliği çözücünün kaynama noktası ve uçuculuğu ile yakından ilişkilidir. Yapıştırıcılarda kürlenmenin gerçekleşebilmesi için çözücünün ortamdan uzaklaşması gerekir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda kaynama noktası düşük ve uçuculuğu yüksek olan çözücüler tercih edilmiştir (Çizelge 8.5).

Çizelge 8.5. Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kullanılan çözücüler ve kaynama noktası değerleri.

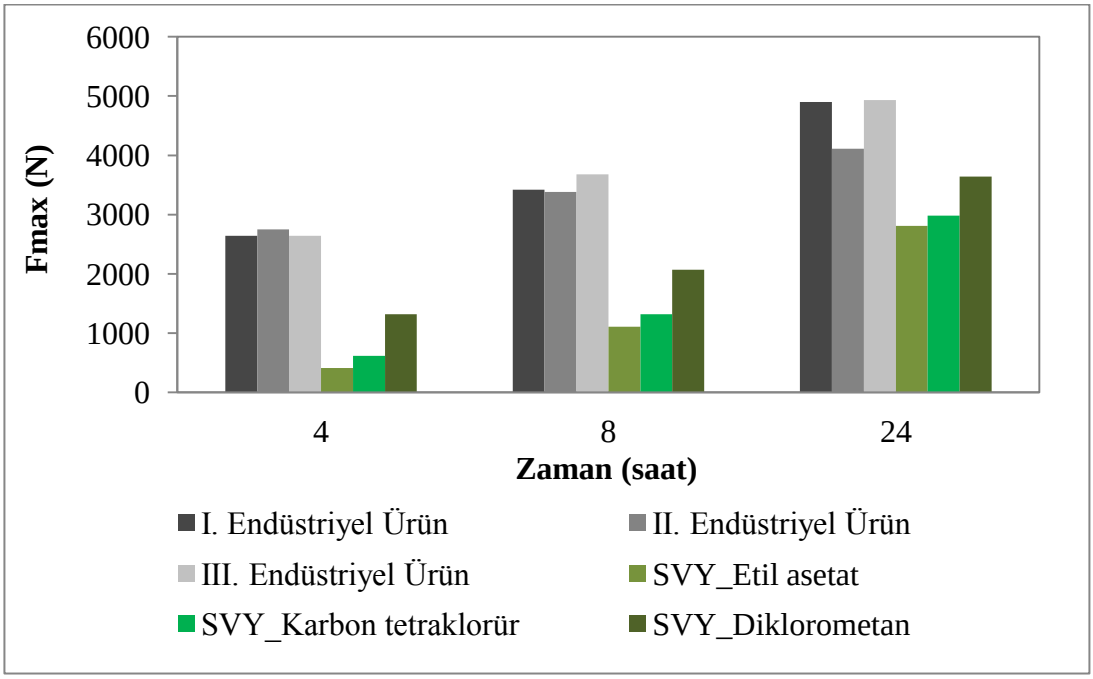
Çözücü	Kaynama Noktası (°C)
Diklorometan	40,1
Karbon tetraklorür	76,8
Etil asetat	77,1

Çözücü etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda öncelikle Çizelge 7.5'de verilen başlangıç reçetesi kullanılarak kauçuk hamurları hazırlanmıştır. Daha sonrasında hazırlanan kauçuk hamurları diklorometan, karbon tetraklorür ve etil asetat olmak üzere üç farklı çözücüde çözündürülerek yapıştırıcı sementleri elde edilmiştir. Elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcılar konveyör bant numunelerine uygulanmış ve 25°C oda sıcaklığında 30 kPa basınç altında tutulmuştur. Belirlenen süre sonlarında (4, 8 ve 24 saat) yapışma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla numunelere kayma gerilmesi testi uygulanmıştır. Çizelge 8.6'da farklı çözüler ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.6. Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_Etil asetat	410	0,1367	1110	0,370	2810	0,9367
SVY_Karbon tetraklorür	620	0,2067	1320	0,440	2980	0,9933
SVY_Diklorometan	1320	0,440	2070	0,690	3640	1,2133

Şekil 8.4'de farklı çözüler ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.4. Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.4); yapışma özelliğinin çözücünün kaynama noktası ve uçuculuğu ile yakından ilişkili olduğu görülmektedir. Kullanılan çözücüler arasında en küçük kaynama noktasına (40,1°C) sahip olan diklorometan kullanımı ile en yüksek kayma gerilmesi değerlerine ulaşılmıştır. Bu nedenle bundan sonraki tüm çalışmalarda, hem yüksek yapışma özelliği göstermesi hem de kanıtlanmış kanserojen etkisinin olmaması nedeniyle çözücü olarak diklorometan kullanılmıştır.

8.2.2. Dolgu maddelerinin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kullanılan başlangıç kauçuk hamur reçetesinde (Çizelge 7.5); kauçuğun kuvvetlendirilmesi ve işlenebilme özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla dolgu maddesi olarak silika, ekonomik karışımlar oluşturması amacıyla ise kalsit kullanılmıştır. Tez çalışmasının bu kısmında, başlangıç reçetesi esas alınarak silika ve kalsite alternatif olabilecek farklı dolgu maddeleri kullanılmış ve yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinin arttırılması amaçlanmıştır. Dolgu maddeleri seçiminde kauçuk hamurunun maliyetini düşüren aynı zamanda mukavemet değerini arttıran dolgu maddeleri tercih edilmeye çalışılmıştır.

8.2.2.1 Mermer tozu ve midye kabuğu atığının dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde; güçlendirici etkiye sahip dolgu maddeleri ile kısmen güçlendirici etkiye sahip dolgu maddeleri birlikte kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada, mermer tozu ve midye kabuğu atıklarının soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen değerler kauçuk reçetelerinde maliyet düşürücü dolgu maddesi olarak kullanılan kalsit ile karşılaştırılmıştır. Maliyeti olmayan atıkların yapıştırıcı reçetelerinde kullanımı ile daha da ekonomik reçete elde edilebilmiştir. EK-1'de kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu atığının dolgu maddesi olarak kullanıldığı kauçuk hamur karışım reçeteleri verilmiştir. Elde edilen kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcılar konveyör bant numunelerine uygulanmış

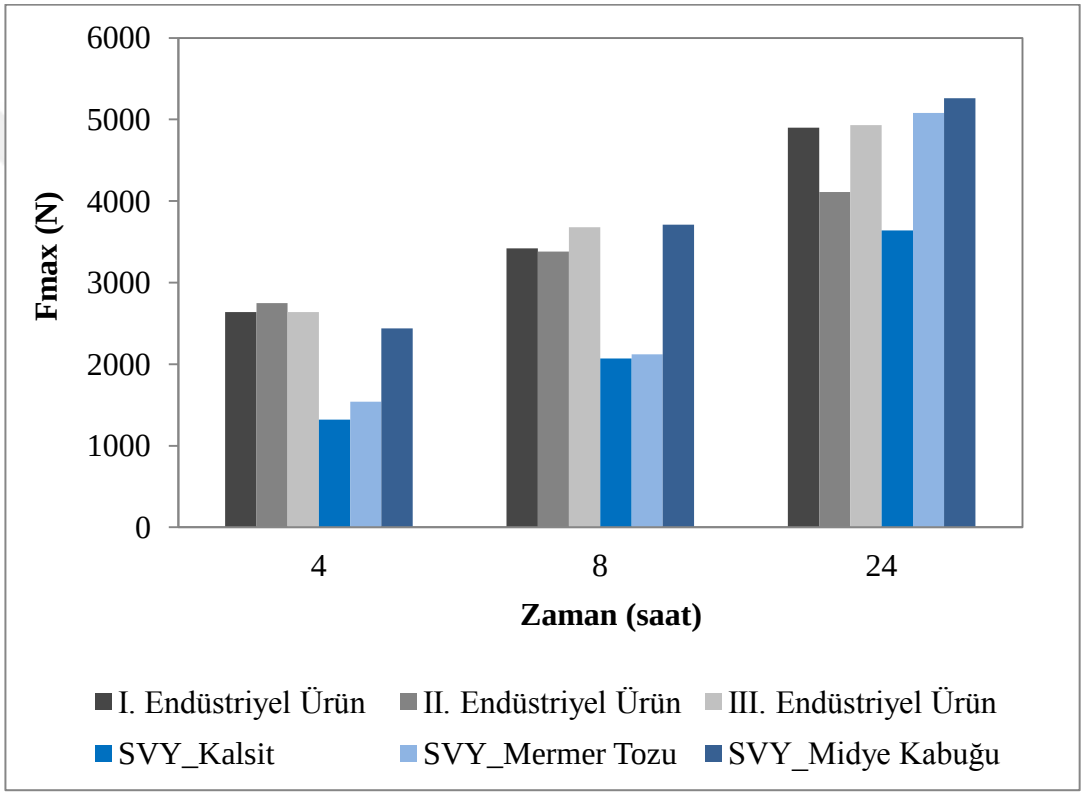
ve 25°C oda sıcaklığında 30 kPa basınç altında yapışması sağlanmıştır. Belirlenen 4, 8 ve 24 saat süre sonlarında yapışma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla numunelere kayma gerilmesi testi uygulanmış olup zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri Çizelge 8.7'de verilmiştir.

Çizelge 8.7. Kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_Kalsit	1320	0,440	2070	0,690	3640	1,213
SVY_Mermer Tozu	1540	0,513	2120	0,707	5080	1,693
SVY_Midye Kabuğu	2440	0,813	3710	1,237	5260	1,753

Şekil 8.5'de kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır. Farklı dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında; midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4, 8 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerlerinin mermer tozu ve kalsit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcılara nazaran çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Midye kabuk atıkları ağırlıkça % 95-99'u kalsiyum karbonat ve organik matrislerden oluşmaktadır (Lu, vd., 2015). Midye kabuğu yapısındaki bu organik matrisler kloropren kauçuk hamur mukavemetini arttırarak soğuk vulkanize yapıştırıcılarda yapışma özelliğini arttırmıştır.

Mermer tozu ile kalsit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında ise; ilk 4 ve 8 saat sonunda kayma gerilmesi değerleri birbirine yakın değerlerde iken, mermer tozu dolgulu yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerinin çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, mermer tozu atığının kauçuk hamurunda ucuzlatıcı özelliği olan kalsit yerine kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca, ülkemiz için ciddi bir çevre atığı oluşturan mermer tozunun dolgu maddesi olarak kullanılması atıkların geri kazanımı anlamında da büyük önem taşımaktadır.



Şekil 8.5. Kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

8.2.2.2. Tavuk tüyü atığının dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Gelişen tavukçuluk sektörünün artık maddelerinden biri tavuk tüyüdür. Günümüzde tavuk tüyü atıkları miktar bakımından önemli boyutlara ulaşmış ve çevreyi tehdit eder hale gelmiştir. Literatür çalışmalarında, tavuk tüyünün polimerik kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür (Akpinar Borazan ve

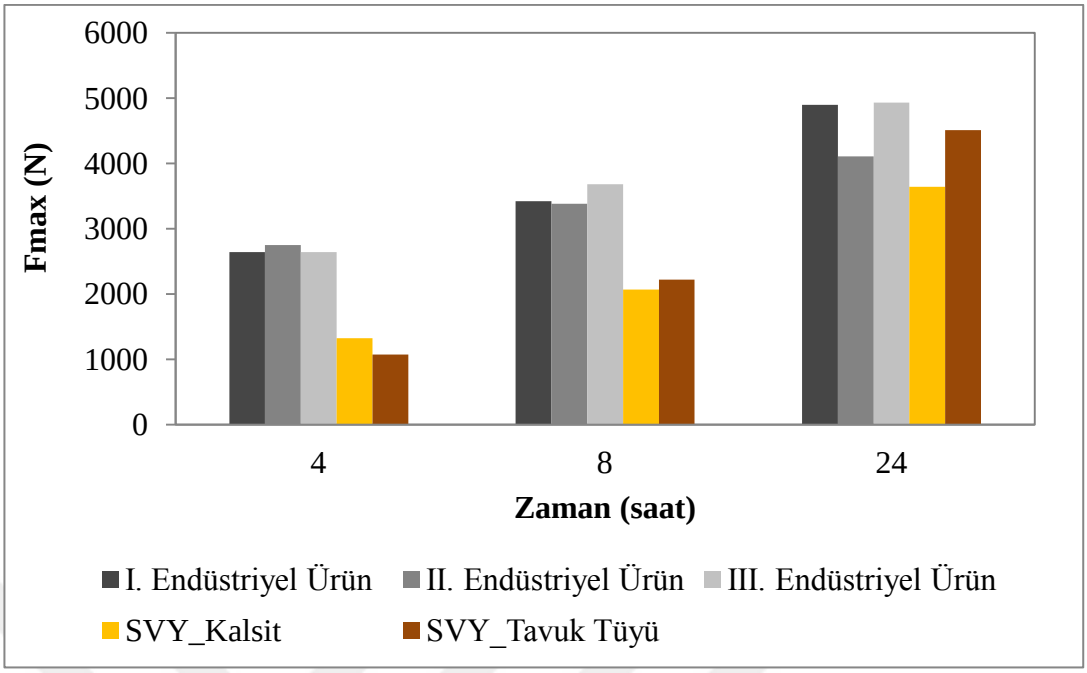
Gökdai, 2017; Cheng, S., vd., 2009). Yapılan bu çalışmada, tavukçuluk atık ürünü olan tavuk tüyünün ön işlem sonrası soğuk vulkanize yapıştırıcılarda dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Maliyeti olmayan atıkların yapıştırıcı reçetelerinde kullanımı ile daha da ekonomik reçete elde edilebilmesinin yanı sıra atık giderimi ile çevreye olan zararlı etkilerinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Tavuk tüyü atığının dolgu maddesi olarak kullanıldığı kauçuk hamur karışım reçeteleri EK-2'de verilmiştir.

Çizelge 8.8'de tavuk tüyü dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların (SVY_Tavuk Tüyü) zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.8. Tavuk tüyü dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_Tavuk Tüyü	1070	0,357	2220	0,740	4510	1,503

Şekil 8.6'da SVY_Tavuk Tüyü'nün zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri SVY_Kalsit'in kayma gerilmesi değerleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.6. Kalsit ve tavuk tüyü dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_Kalsit ve SVY_Tavuk Tüyü'nün zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında; 8 ve 24 saat sonunda tavuk tüyü dolgulu yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinin kalsit dolgulu yapıştırıcılara nazaran sırasıyla % 7 ve % 24 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç, tavuk tüyünün dolgu olarak kullanımının kloropren kauçuk hamur karışımında kuvvetlendirici bir etki oluşturduğunu göstermiştir. Ancak, vulkanizasyonu yavaşlatması nedeniyle 4 saat sonundaki kayma gerilmesi değerleri kalsite nazaran daha düşük çıkmıştır. Ancak mukavemeti arttırması nedeniyle, yapılan çalışma sonucu tavuk tüyü atıklarının ön işlem sonrası kauçuk ürünlerde dolgu maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür. Ayrıca, bu atıkların dolgu maddesi olarak değerli ürünler haline dönüştürülmesi, hem ekonomik olarak kazanç sağlayacak hem de sağlık ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltacaktır.

8.2.2.3. Genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Perlit, camsı bir kayaç olup 900-1000°C arasında ısıtılmasıyla hacminin 15-20 katı bir genleşme gösterir. Genleşmiş perlit, düşük yoğunluğa sahip olup kimyasal

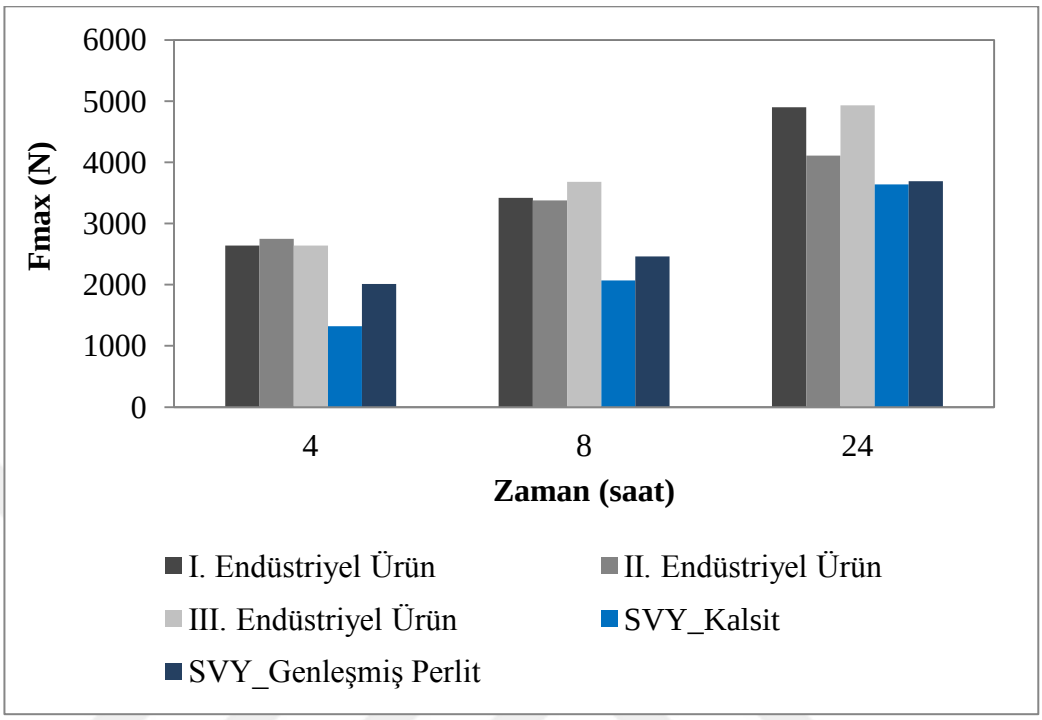
bileşiminde % 71,0-75,0 SiO_2, % 12,5-18,0 Al_2O_3, % 2,9-4,0 Na_2O, % 4,0-5,0 K_2O, % 0,5-0,2 CaO, % 0,1-1,5 Fe_2O_3 ve 0,03-0,5 MgO içerir (Taşper Perlit San ve Tic. Ltd. Şti., 2009). Genleşmiş perlit, yapısında % 70'den fazla silika içeriği nedeniyle kauçuk endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılabilme özelliği taşır. Aynı zamanda gözenekli yapısı perlite emicilik (absorptif) ve yüzeyde soğurma (adsorptif) özellikleri kazandırmaktadır. Bu özellikler sayesinde genleşmiş perlit kauçuk proseslerinde oluşan kötü kokuların giderilmesinde koku giderici malzeme olarak da kullanılabilmektedir (Rattanaplome, vd., 2015). Kauçuk sanayinde kullanılan mineral dolgu maddelerinin genellikle güçlendirici etkileri düşük olup bu dolgu maddeleri daha çok maliyet düşürme özelliğine sahiptirler. Yapılan çalışmada, soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde mineral dolgu maddesi olarak genleşmiş perlit kalsit yerine kullanılmıştır. Bunun için, EK-3'de verilen reçetelere göre kauçuk hamur karışım reçeteleri hazırlanmış ve elde edilen genleşmiş perlit (SVY_Genleşmiş Perlit) ve kalsit (SVY_Kalsit) dolgulu yapıştırıcılar konveyör bant numunelerine uygulanmıştır. 25°C ve 30 kPa basınç altında yapışması sağlanan konveyör bant numunelerine 4, 8 ve 24 saat sonlarında kayma gerilmesi testi uygulanmıştır.

Çizelge 8.9'de SVY_Genleşmiş Perlit'in zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.9. Genleşmiş perlit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_Genleşmiş Perlit	2010	0,670	2460	0,820	3690	1,230

Şekil 8.7'de kalsit ve genleşmiş perlit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.7. Kalsit ve genleşmiş perlit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

4, 8 ve 24 saat sonunda genleşmiş perlit dolgulu yapıştırıcılar, kalsit dolgulu yapıştırıcılara nazaran çok daha yüksek yapışma özelliği göstermiştir. Genleşmiş perlit içeriğindeki silika nedeniyle yapışma özelliğini arttırmış olup, yapılan bu çalışma ile genleşmiş perlitin kauçuk esaslı yapıştırıcılarda güçlendirici etkiye sahip dolgu maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

8.2.2.4. Silika dolgu maddesinin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Vulkanize kauçuk malzemelerinin mukavemet ve elastikiyet özellikleri kuvvetlendirici dolgu maddelerinin ilavesi ile iyileştirilmektedir. Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan dolgu maddelerinden biri silikadır. Ancak, silikanın oldukça yüksek miktarlarda eklendiği durumlarda, dolgu tanecikleri bir araya toplanma (aglomera) eğilimi gösterirler ve vulkanize kauçuk ürünün özelliklerini düşürürler (Surya ve Ismail, 2016). Bu nedenle çalışmanın bu kısmında, soğuk vulkanize

yapıştırıcı üretiminde silikanın yapıştırıcıların yapışma özelliği üzerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

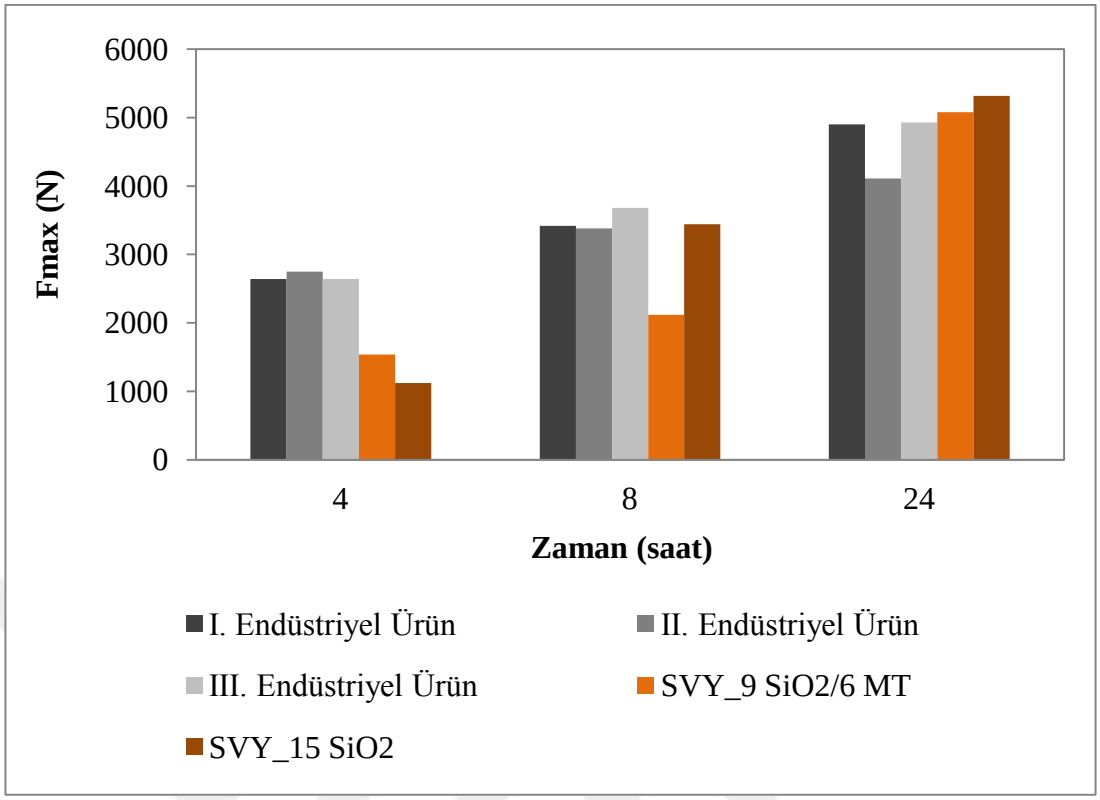
Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde aktif (kuvvetlendirici) dolgu maddesi olarak silika, yarı aktif dolgu maddesi olarak ise mermer tozu atığı kullanılmaktadır. Yapılan bu çalışmada yarı aktif dolgu maddesi olarak kullanılan mermer tozu atığı yerine de silika kullanılmış olup, silika dolgu maddesinin miktarı 9 phr'den 15 phr'e çıkartılmıştır (EK-4). Silika dolgusunun mermer tozu atığı yerine kullanımının yapıştırıcı özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir.

Çizelge 8.10'de 6 phr mermer tozu ve 9 phr silika dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların (SVY_9 SiO_2/6 MT) ve sadece 15 phr silika içeren soğuk vulkanize yapıştırıcıların (SVY_15 SiO_2) zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.10. SVY_9 SiO_2/6 MT ve SVY_15 SiO_2'ın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_9 SiO_2/6 MT	1540	0,513	2120	0,707	5080	1,693
SVY_15 SiO_2	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773

Şekil 8.8'da SVY_9 SiO_2/6 MT'ın zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri SVY_15 SiO_2'ın değerleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.8. SVY_9 SiO_2/6 MT ve SVY_15 SiO_2'ın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Silika dolgusunun mermer tozu atığı yerine kullanımı, soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerini 8 ve 24 saat sonunda sırasıyla % 62,3 ve % 4,7 oranında arttırmıştır. Bu durum silikanın çapraz bağlanmayı arttırması sonucu mukavemet değerlerini de yükseltmesinden kaynaklanmaktadır. Kloropren esaslı kauçuklarda, silikanın yüzeyindeki silanol grupları ile kloropren kauçuğun allil klorür atomları arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu çapraz bağlanmanın arttığı ve mekanik özelliklerinin iyileştiği bilinmektedir (Sae-oui, vd., 2007). Ancak ilk 4 saat sonunda kayma gerilmesi değeri mermer tozuna nazaran % 37,5 oranında düşük çıkmıştır. Bu sonuç, mermer tozu içeren soğuk vulkanize yapıştırıcının silika içeren soğuk vulkanize yapıştırıcıya nazaran biraz daha hızlı vulkanize olduğunu, ancak 8 ve 24 saat sonlarında vulkanizasyonun yavaşlaması sonucu silikanın mukavemet değerini arttırıcı etkisinin daha çok ortaya çıktığını göstermiştir.

8.2.2.5. Talk ve karbon siyahı dolgu maddesinin soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

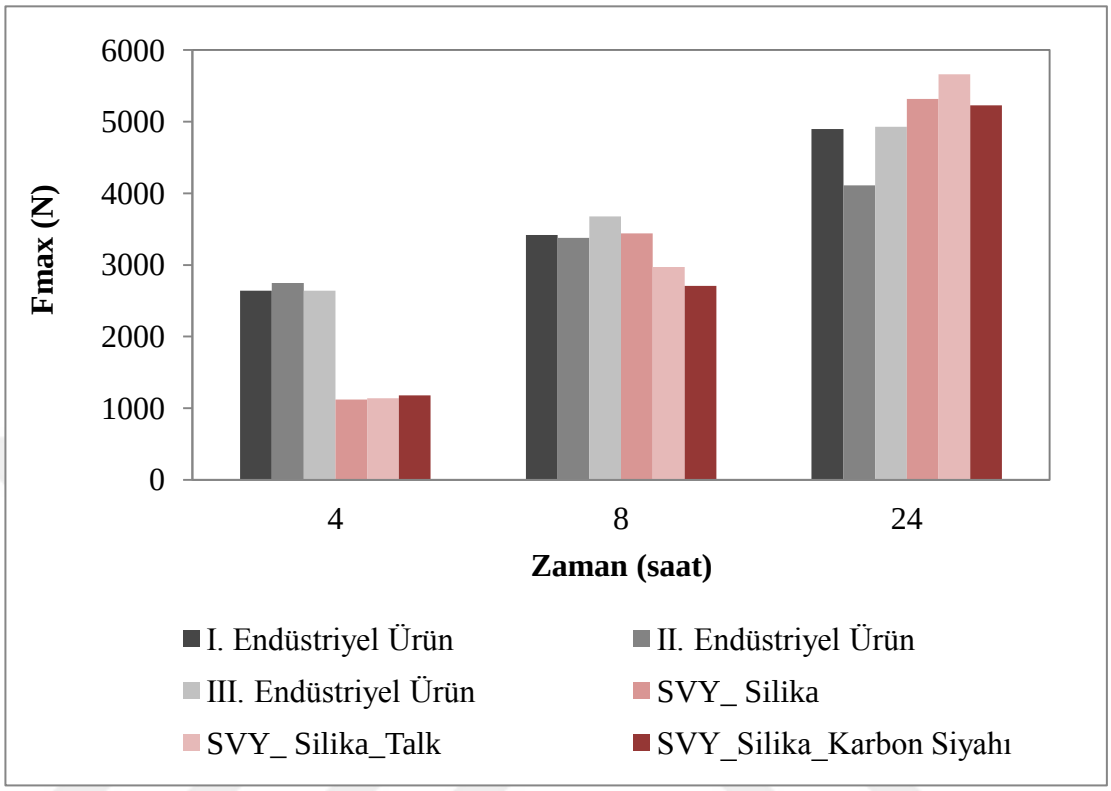
Talk, magnezyum hidro- silikat ($3MgO.4SiO_2.H_2O$) olarak bilinmektedir. Plastik ve kauçuk malzemelerde güçlendirici etkisi olan dolgu maddeleri arasında yer almaktadır. Bazen daha iyi mekanik özellikler elde edebilmek için farklı dolgu maddelerinin karışımı kullanılarak sinerjik etki oluşturulur. Yapılan çalışmada, sadece silika dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcılar (SVY_Silika), silika ile talk dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcılar (SVY_Silika_Talk) ve silika ile karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcılar (SVY_Silika_Karbon Siyahı) EK-5'de verilen reçetelere göre hazırlanmış olup ikili dolgu maddelerinin yapıştırıcıların kayma gerilmesi üzerine sinerjik etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 8.11'de silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.11. Silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_Silika	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_Silika_Talk	1140	0,380	2970	0,990	5660	1,887
SVY_Silika_Karbon Siyahı	1180	0,393	2710	0,903	5230	1,743

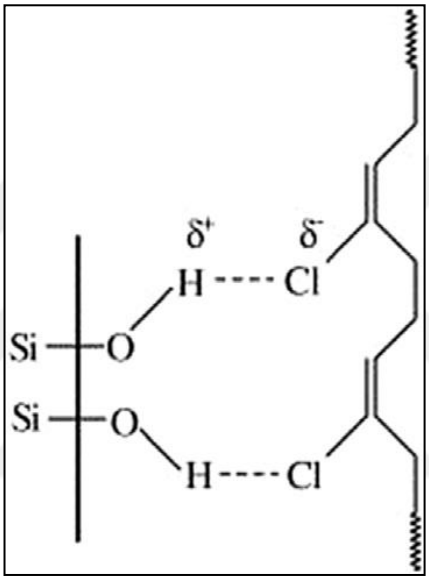
Şekil 8.9'da silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.9. Silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Silika ve silika-talk dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.9); silika-talk dolgulu yapıştırıcıların 8 saat sonunda kayma gerilmesi değerinin sadece silika dolgulu yapıştırıcılara nazaran daha düşük çıkması talkın vulkanizasyonu yavaşlattığını göstermektedir. 24 saat sonunda ise silika-talk dolgulu yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerinin silika dolgulu yapıştırıcılardan daha yüksek olması ise, talkın silikaya nazaran güçlendirici etkisinin daha fazla olduğunu göstermiştir. Silika-karbon siyahı dolgulu yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri incelendiğinde ise; karbon siyahının silikaya nazaran hem vulkanizasyonu hızlandırmada hem de mukavemeti arttırmada daha az etkili olduğu görülmüştür. Literatür çalışmalarında da silika ve karbon siyahı dolgulu çeşitli kauçuk kompozitlerinin reolojik ve mekaniksel özellikleri karşılaştırılmıştır. Ooi vd. (2013) yapmış oldukları çalışmada, karbon siyahının doğal kauçuk vulkanizatlarında

daha üstün özellikler gösterdiğini, Tan ve Isayev (2008) ise karbon siyahı yerine silika kullanımının EPDM kauçukta daha etkili olduğunu göstermişlerdir. Kloropren kauçuk karışımlarında ise silikanın kloropren kauçuk ile çapraz bağlanmaya girdiği ve böylece mukavemet değerini arttırdığı bilinmektedir. Şekil 8.10'da silika yüzeyindeki silanol grupları ile kloropren kauçuktaki klor atomları arasındaki hidrojen bağ oluşumu gösterilmiştir. Kloropren kauçuk ile silika dolgusu arasındaki bu etkileşim, silikanın karbon siyahına nazaran daha kuvvetlendirici etki oluşturmasını sağlamaktadır (Tchalla, vd., 2017).



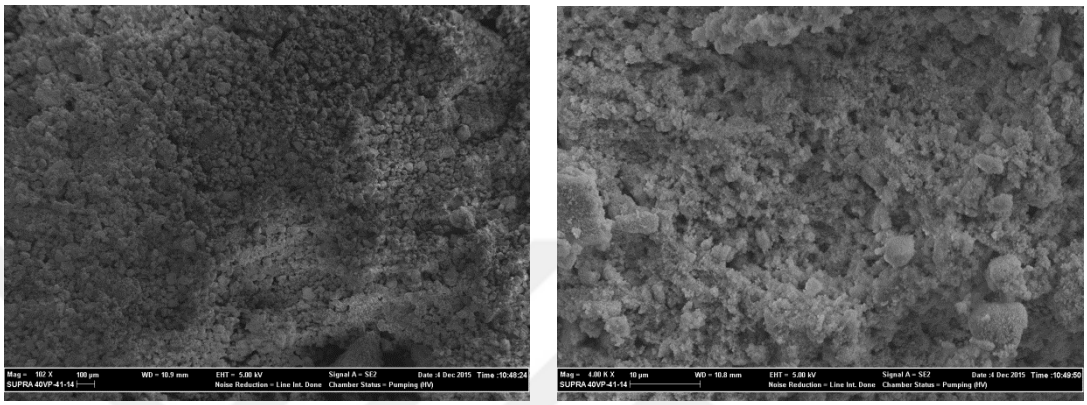
Şekil 8.10. Kloropren kauçuk ile silika arasındaki etkileşim.

8.2.2.6. ZnO/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu ve dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Kauçuk bileşiminde kuvvetlendirici dolgu maddesi olarak silika kullanımında karşılaşılan temel sorun kauçuk matriksi içerisinde silika dağılımının zayıf olmasıdır. Silika yüzeyi yüksek miktarlarda silanol grupları içerdiğinden, bu polar gruplar kuvvetli dolgu-dolgu etkileşimine öncülük ederler ve durum silika parçacıklarının aglomerasyonuna ve yüksek derecede topaklanmaya neden olur. Bu sorunu aşmak için, silikanın dolgu olarak kullanıldığı reçetelere çeşitli malzemeler eklenmekte ya da silikanın yüzey modifikasyonu yapılmaktadır (Katueangngan, vd., 2016). Yapılan bu çalışmada, soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılan SiO_2

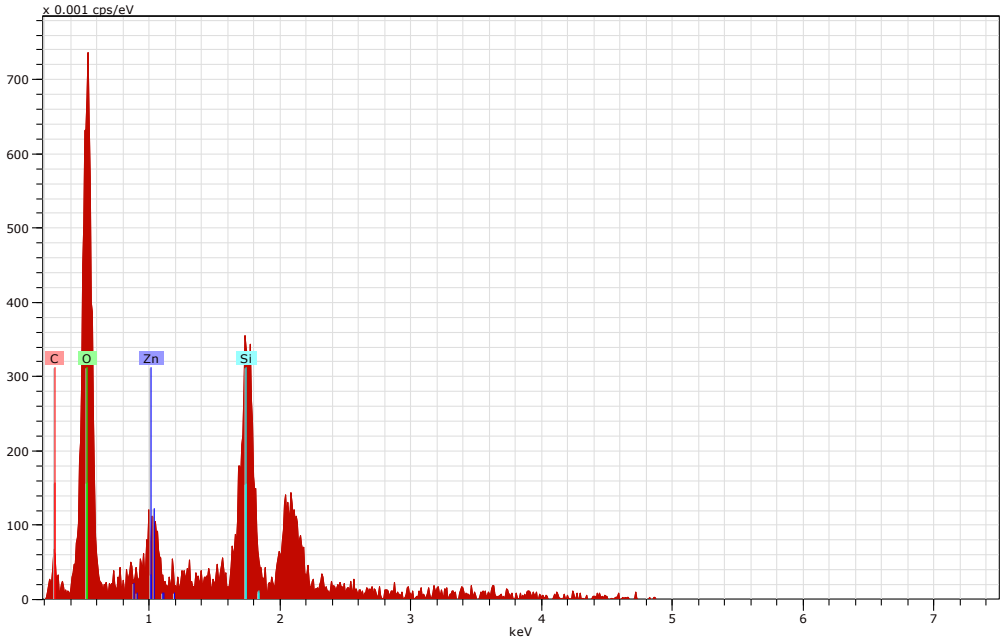
yerine sol-jel yöntemi ile sentezlenen ZnO/SiO_2 tanecikleri kullanılması ve yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçlarına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenen ZnO/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu için SEM ve EDS analizleri kullanılmıştır. Şekil 8.11'deki SEM görüntülerinde, sentezlenen ZnO/SiO_2 taneciklerinin kümelenmiş şekilde dağıldığı görülmüştür.



Şekil 8.11. ZnO/SiO_2 taneciklerinin SEM görüntüleri.

ZnO/SiO_2 taneciklerinin SEM görüntüsü üzerinden yapılan EDS analizi Şekil 8.12'de gösterilmiştir.



Şekil 8.12. ZnO/SiO_2 taneciklerinin EDS analizi.

Şekil 8.12'deki ZnO/SiO_2 taneciklerinin EDS analizinde taneciklerin karbon, oksijen, çinko, silisyum içerdiği görülmektedir. Genel EDS analizi ile mevcut kimyasalların (C, O, Zn ve Si) belirlenmiş yüzde değerleri Çizelge 8.12'de verilmiştir. Ağırlıkça % 8,22 çinko içeriği, SiO_2 taneciklerinin yüzeyinde çinko taneciklerinin varlığını göstermektedir.

Çizelge 8.12. ZnO/SiO_2 taneciklerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri.

Element	Ağırlık %	Atomik %
Karbon	3,32	5,63
Oksijen	50,17	63,98
Çinko	8,22	2,56
Silisyum	38,29	27,82

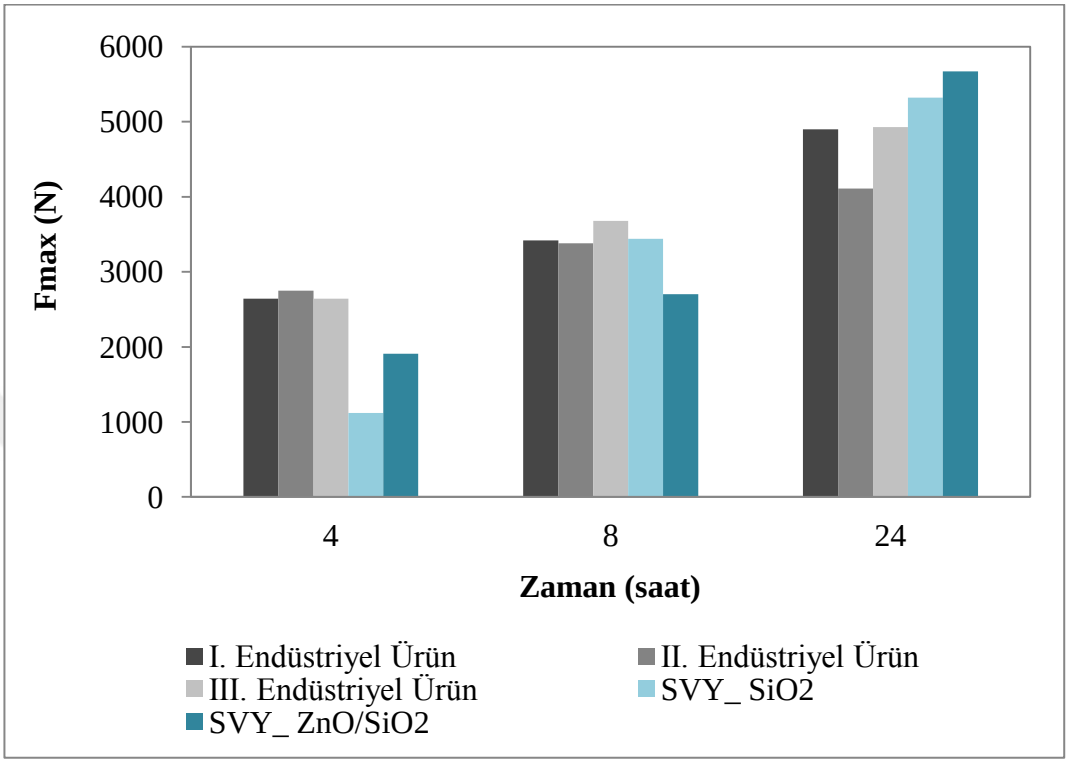
Sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan ZnO/SiO_2 tanecikleri daha sonra soğuk vulkanize yapıştırıcılarda SiO_2 dolgu maddesi yerine kullanılmış olup, ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı (SVY_ ZnO/SiO_2)'ya ait kauçuk hamur karışım reçetesi EK-6'da verilmiştir.

Çizelge 8.13'de SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki max kuvvet (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.13. SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_ SiO_2	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_ ZnO/SiO_2	1910	0,637	2700	0,900	5670	1,890

Şekil 8.13'de dolgu maddesi olarak SiO_2 ve ZnO/SiO_2 taneciklerinin kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.13. SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

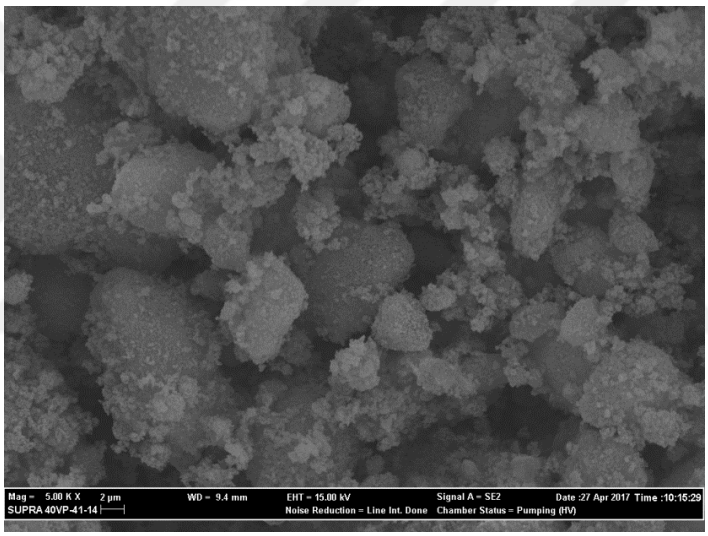
ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların, silika dolgulu yapıştırıcılara nazaran 4 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerlerinin sırasıyla % 70,5 ve % 6,6 oranında yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, ZnO/SiO_2 taneciklerinin SiO_2 taneciklerine göre kloropren kauçuk içerisinde çok daha iyi dağılması sonucu kayma gerilmesi değerlerini arttırdığını göstermiştir.

8.2.2.7. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu ve dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Nadir toprak bileşikleri, elektronik konfigürasyonu ve yüksek yüzey aktiviteleri nedeniyle polimer proseslerinde ve uygulamalarında özel fonksiyonlara sahiptirler. Nano boyuttaki CeO_2, yüksek yüzey-hacim oranı ve quantum etkisine sahip değerli nadir toprak bileşiklerinden biridir. Literatür çalışmalarında, CeO_2 ile işlem görmüş

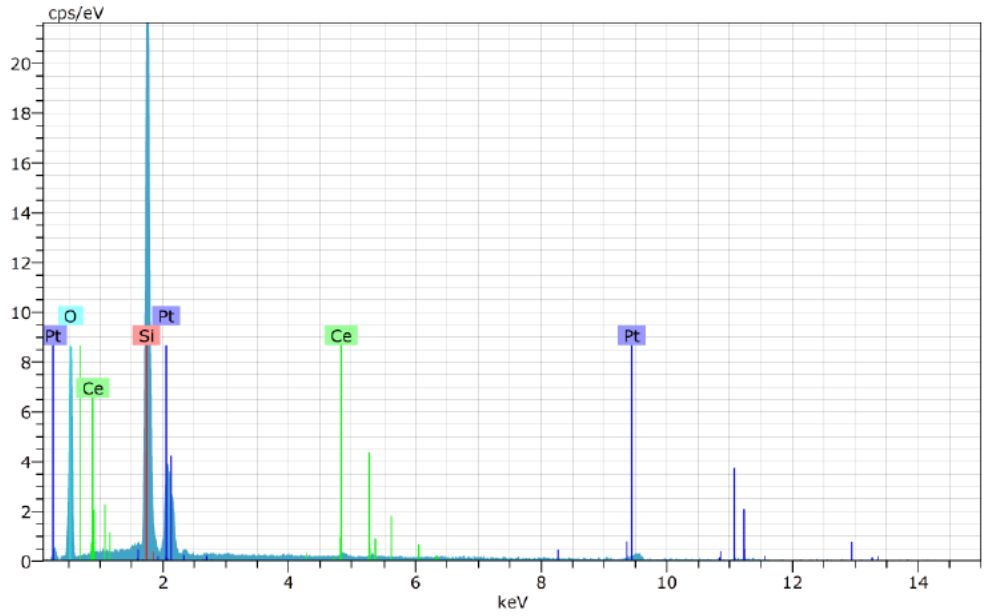
SiO_2 tanecikleri kauçuk hamur karışımlarında dolgu maddesi olarak kullanılmış ve kauçuk ürünün çapraz bağlanma ve mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür (Zhang, vd., 2016). Yapılan bu çalışmada, CeO_2/SiO_2 taneciklerinin sentezlenmesi ve bu taneciklerin dolgu maddesi olarak silika yerine kullanımının soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerini nasıl etkilediğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Sentezlenen CeO_2/SiO_2 taneciklerinin karakterizasyonu, SEM ve SEM ile entegre çalışabilen EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.14'de SEM görüntülerinde, SiO_2 tanecikleri yüzeyinde CeO_2'nin kümelenmiş halde dağılımı görülmektedir.



Şekil 8.14. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin SEM görüntüleri.

CeO_2/SiO_2 taneciklerinin SEM görüntüsü üzerinden yapılan EDS analizi Şekil 8.15'de gösterilmiştir.



Şekil 8.15. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin EDS analizi.

Şekil 8.15'deki CeO_2/SiO_2 taneciklerinin EDS analizinde taneciklerin silisyum, oksijen, seryum elementlerine ait pikler verdiği görülmektedir. Genel EDS analizi ile mevcut kimyasalların (Si, O ve Ce) belirlenmiş yüzde değerleri Çizelge 8.14'de verilmiştir. Ağırlıkça % 4,96 seryum içeriği, SiO_2 taneciklerinin yüzeyinde seryum varlığını göstermektedir.

Çizelge 8.14. CeO_2/SiO_2 taneciklerinin ağırlık ve atomik yüzdeleri.

Element	**Ağırlık %**	**Atomik %**
Oksijen	48,85	64,50
Silisyum	46,19	34,75
Seryum	4,96	0,75

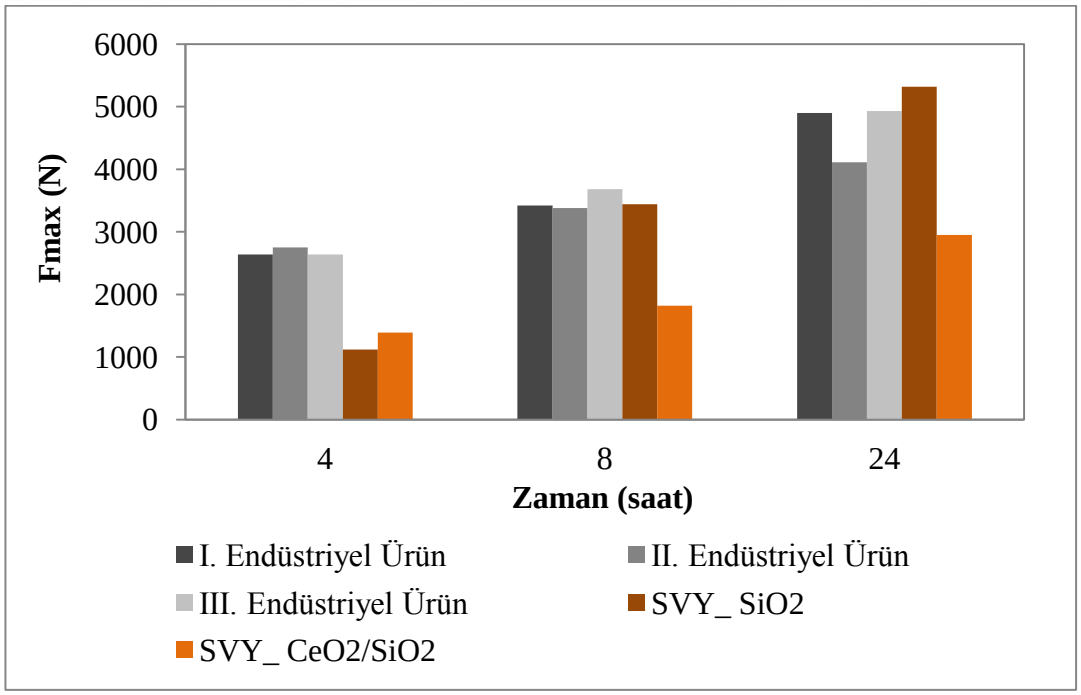
Sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan CeO_2/SiO_2 tanecikleri daha sonra soğuk vulkanize yapıştırıcılarda SiO_2 dolgu maddesi yerine kullanılmış olup, CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcı (SVY_ CeO_2/SiO_2)'ya ait kauçuk hamur karışım reçetesi EK-7'de verilmiştir.

Çizelge 8.15'de SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki max kuvvet (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.15. SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_ SiO_2	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_ CeO_2/SiO_2	1391	0,464	1822	0,607	2949	0,983

Şekil 8.16'de dolgu maddesi olarak SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 taneciklerinin kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.16. SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa).

CeO_2/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların, silika dolgulu yapıştırıcılara nazaran 8 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerlerinin düşük çıkması CeO_2/SiO_2 dolgusunun soğuk vulkanize yapıştırıcılarda silika kadar mukavemet arttırmada etkin olmadığını göstermiştir.

8.2.2.8. B_2O_3'in dolgu maddesi olarak soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özellikleri üzerine etkisi

Literatürde yapılan çalışmalarda, kauçuk karışımına bor katkısının kauçuk karışımının ağ yapısı ve vulkanizasyon karakteristiği üzerine olumlu etkisi olduğu görülmüştür. El-Tantawy vd. (2003) ve Gwaily vd. (2003) yapmış oldukları çalışmalarda, kauçuk matriksindeki bor karbürün (B_4C) içeriğinin artışı ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığını göstermişlerdir. Özdemir vd. (2017) yapmış oldukları çalışmada, EPDM ve bor trioksit kompozitleri hazırlanmışlardır. Zhang vd. (2009), polikloropren lateks ve stiren-akrilat emülsiyonunun sinerjik etkisine dayalı su bazlı yapıştırıcıların geliştirilmesinde borik asit kullanmışlardır. Borik asit, polikloropren lateks ile stiren-akrilat emülsiyon karışımını kolaylaştırma ve yapıştırıcının kurumasını hızlandırmak amacıyla kullanılmıştır.

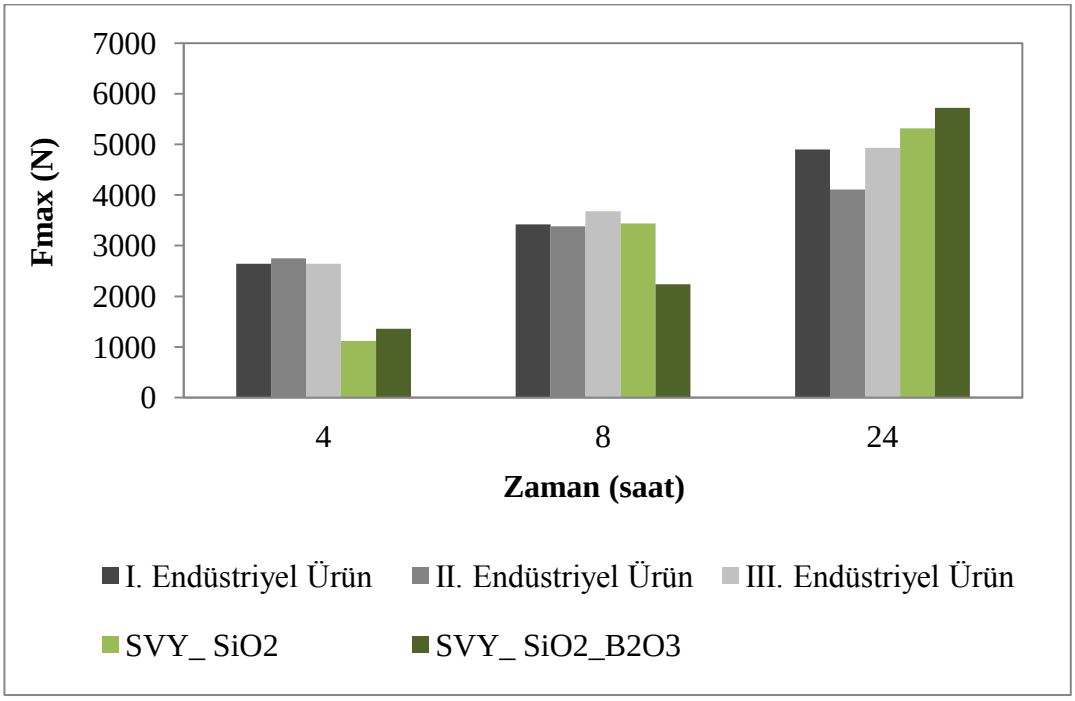
Yapılan çalışmada, soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde B_2O_3 dolgu maddesi olarak kauçuk hamur karışım reçetelerine eklenmiştir (EK-8). Bor oksitin soğuk vulkanize yapıştırıcılarda silika gibi kuvvetlendirici bir etkisi olup olmadığı incelenmiştir.

Çizelge 8.16'de SiO_2 ve SiO_2-B_2O_3 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.16. SiO_2 ve SiO_2-B_2O_3 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_ SiO_2	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_ SiO_2_B_2O_3	1360	0,453	2240	0,747	5720	1,907

Şekil 8.17'de silika ve bor oksit dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcılar (SVY_SiO_2_B_2O_3)'ın kayma gerilmesi değerleri sadece silika dolgulu yapıştırıcıların (SVY_SiO_2) kayma gerilmesi değerleriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.17. SiO_2 ve SiO_2-B_2O_3 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_SiO_2 ve SVY_SiO_2_B_2O_3'ın kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında; 4 ve 24 saat sonunda bor oksit içeren yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerleri sadece silika içeren yapıştırıcılara nazaran sırasıyla % 21,4 ve % 7,5 daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak 8 saat sonundaki kayma gerilmesi değeri bor oksit dolgulu yapıştırıcılarda çok daha düşük çıkması bor oksitin vulkanizasyonu yavaşlattığını göstermiştir.

8.2.2.9. Farklı dolgulu kauçuk hamurlarının reolojik özelliklerinin karşılaştırılması

Farklı dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan kloropren kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri reometre testi ile belirlenmiş olup Çizelge 8.17'de sayısal değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 8.17. Farklı dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri.

Kauçuk Hamuru	M_H (lb.in)	M_L (lb.in)	ΔTork (lb.in)	t_{s2} (min:s)	t_{c90} (min:s)	CRI (min^{-1})
SVY_Kalsit	5,581	1,742	3,839	0:31	1:18	127,7
SVY_Mermer Tozu	5,607	1,827	3,780	0:52	1:32	150,0
SVY_Midye Kabuğu	5,342	1,558	3,784	0:38	1:38	100,0
SVY_Tavuk Tüyü	8,593	1,635	6,958	1:11	5:10	25,1
SVY_Genleşmiş Perlit	5,633	1,842	3,791	0:28	1:08	150,0
SVY_15 SiO_2	7,230	2,733	4,497	0:43	2:20	61,9
SVY_Silika_Talk	4,236	1,427	2,809	1:12	1:50	157,9
SVY_Silika_Karbon Siyahı	3,593	1,539	2,054	0:40	1:17	162,2
SVY_ ZnO/SiO_2	3,987	1,115	2,872	0:38	1:04	230,8
SVY_CeO_2/SiO_2	5,610	1,620	3,990	0:55	6:38	17,5
SVY_SiO_2_B_2O_3	4,932	1,622	3,310	0:32	2:01	67,4

Farklı dolgu maddeleri içeren kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri incelendiğinde (Çizelge 8.17); maksimum tork değerlerinin en yüksek silika ve tavuk tüyü dolgulu hamurlarda olduğu görülmüştür. M_H değerinin toplam bağ sayısı

ve bağ türünden etkilendiği bilinmektedir. Kauçuk hamurlarının çoğunda 9 phr oranında silika dolgusu kullanılmıştır. Ancak, en fazla silika miktarının kullanıldığı (15 phr) SVY_15 SiO_2'ın kauçuk karışımlarının maksimum tork değerinin diğer kauçuk karışımlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Maksimum tork değerlerindeki bu fark, kauçuk karışımındaki silika dolgusunun kauçuğun makromoleküler zincirlerinin hareketlilik ve esnekliğini azaltma eğiliminden kaynaklanmaktadır (Ismail, vd., 2011). Ayrıca, silikanın kloropren kauçuklarda çapraz bağlanmayı arttırıcı özelliğinin de maksimum tork değerini arttırdığı düşünülmüştür. Literatür çalışmalarında, silikanın kloropren kauçuklarda etkin olup silika artışı ile çapraz bağ yoğunluğunda artış sağladığı görülmüştür (Ahmed, K., vd., 2014; Sae-oui, P., vd., 2007).

Vulkanizasyon prosesinden istenilen, emniyetli ve hızlı pişmedir. Yani scorch süresinin uzun ve optimum pişme süresinin yeterince kısa olması istenilen bir durumdur. Fakat genel olarak t_{s2} süresi uzun olan hamurların t_{c90} süreleri de uzun olmaktadır. Yapılan çalışmalarda en yüksek vulkanize hız endeksi (CRI) ZnO/SiO_2 dolgulu kauçuk hamurlarında gözlenmiştir. Bu durum, kloropren kauçuklarda ZnO'nun çapraz bağlanmada aktivatör görevi görmesinden kaynaklanmaktadır (Susanna, vd., 2015). Ayrıca, ZnO'in silika yüzeyine bağlanması sonucu oluşan Si-O-Zn kovalent bağlar, çinkonun kauçuk matrisi içerisinde homojen dağılımını sağlamış ve Zn^{+2} iyonlarının reaktanlarla etkileşimini arttırmıştır (Susanna, vd., 2015).

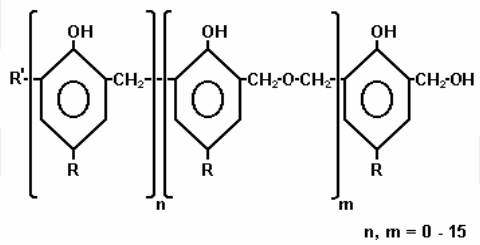
8.2.3. Reçinelerin soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

Fenolik reçineler, homojenleştirici reçinelerden olup bu reçinelerin kullanımı kauçukların sertlik, kopma mukavemeti, yırtılma, aşınma ve şişme dayanımını arttırmaktadır. Kauçuk hamurlarında dolgu karışımını kolaylaştırmakta, vulkanizasyon öncesi karışımın akış özelliklerini de iyileştirmektedir. Metal-kauçuk arasında yapışma özelliğini arttırdığı bilinmektedir (Savran, 2001). Literatür çalışmalarında da, polikloropren esaslı yapıştırıcılarda fenol formaldehit reçine kullanımının yapışma kalitesini arttırdığı görülmüştür (Zheleva, 2013). Ye ve Zhang (2009), yapmış oldukları çalışmada, fenolik reçinelerin kloropren kauçuk içerisinde üç boyutlu ağ yapı oluşturduğunu ve böylece kauçuğun kuvvetlenmesinde etkili olduğunu göstermişlerdir. Fenolik reçine eklenmesi ile kopma mukavemeti, yırtılma dayanımı ve modül

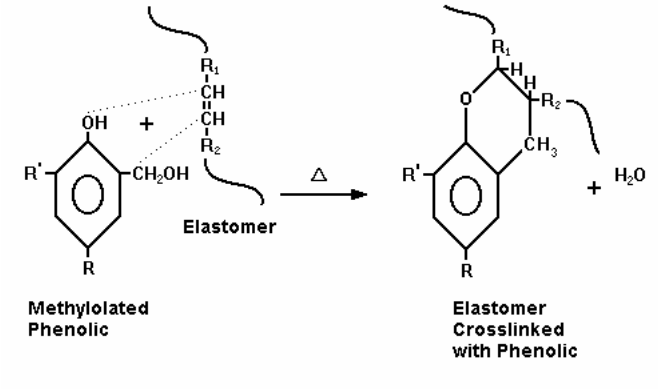
değerlerinin önemli derecede artış gözlenirken uzama ve elastikiyet özelliklerinin çok etkilenmediği görülmüştür. Özellikle 8-10 phr fenolik reçine ilavesinin kloropren kauçukların kopma mukavemeti, yırtılma dayanımı, modül ve uzama değerlerini önemli derecede geliştirdiği, sertlik ve kalıcı deformasyon değerlerinde ise etkinliğinin az olduğu görülmüştür.

Fenolik reçinelerin kloropren kauçuk karışımının vulkanizasyon özelliklerine ve yapıştırıcıların kayma gerilmesi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kloropren kauçuk hamuruna 9 phr miktarında SP 1045 fenolik reçine eklenmiştir (EK-9).

Şekil 8.18 ve Şekil 8.19'da sırasıyla fenolik reçine SP 1045 yapısı ve bu reçinenin elastomerler ile reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 8.18. Fenolik reçine SP 1045 yapısı (Schenectady International Inc., 2003).



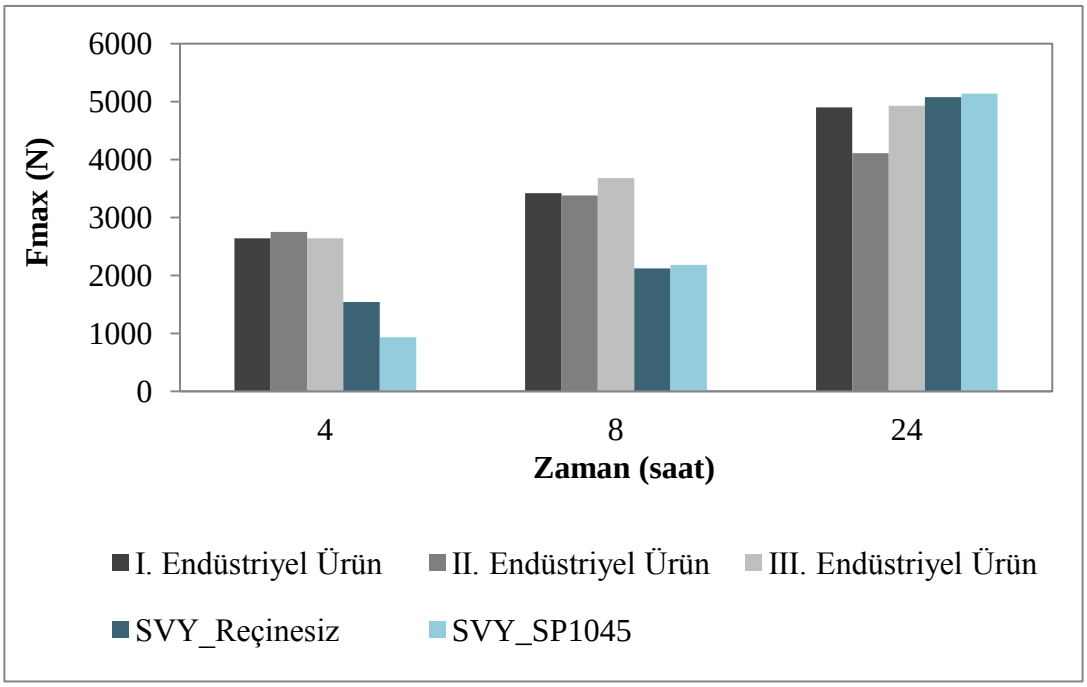
Şekil 8.19. Fenolik reçinelerin doymamış elastomerler ile reaksiyonu (Schenectady International Inc., 2003).

Çizelge 8.18'de SP 1045 reçinesini içeren ve içermeyen soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.18. Reçineli ve reçinesiz soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_ Reçinesiz	1540	0,513	2120	0,707	5080	1,693
SVY_ SP 1045	930	0,310	2180	0,727	5140	1,713

Şekil 8.20'de SP 1045 reçinesini içeren soğuk vulkanize yapıştırıcıların (SVY_ SP1045) zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri, reçine içermeyen soğuk vulkanize yapıştırıcıların (SVY_Reçinesiz) değerleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.20. Reçineli ve reçinesiz soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SP 1045 reçinesinin kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların ilk 4 saat sonunda elde edilen kayma gerilmesi değerleri reçine içermeyen soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinden daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç kullanılan SP 1045 reçinesinin oda sıcaklığında vulkanizasyonu yavaşlattığını göstermektedir. 8 ve 24 saat sonunda kayma gerilmesi değerlerinin ise birbirine yakın değerlerde olduğu görülmüştür.

Fenolik reçinelerin kloropren kauçuk karışımının vulkanizasyon özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla kloropren kauçuk karışımlarına reometre testi uygulanmış olup Çizelge 8.19'da sayısal değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.19. SVY_Reçinesiz ve SVY_ SP1045 üretiminde kullanılan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri.

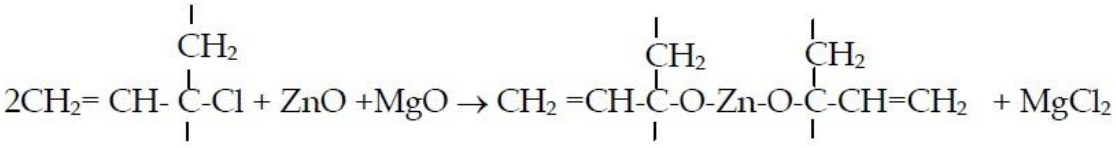
Kauçuk Hamuru	M_H (lb.in)	M_L (lb.in)	ΔTork (lb.in)	t_{s2} (min:s)	t_{c90} (min:s)	CRI (min^{-1})
SVY_Reçinesiz	5,607	1,827	3,780	0:52	1:32	150,0
SVY_SP1045	7,803	0,890	6,913	0:41	2:15	63,8

Reçine içeren ve içermeyen kloropren kauçuk hamurlarının reometre parametreleri karşılaştırıldığında (Çizelge 8.19); kauçuk hamuruna reçine ilavesinin tork değerlerini arttırdığı görülmüştür. Bu durumun, fenolik reçinelerin kürlenmede sert bağlar oluşturmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, reçine kullanımı ile kauçuk hamurunun pişme süresi uzamış ve buna bağlı olarak vulkanize hız endeks değeri azalmıştır.

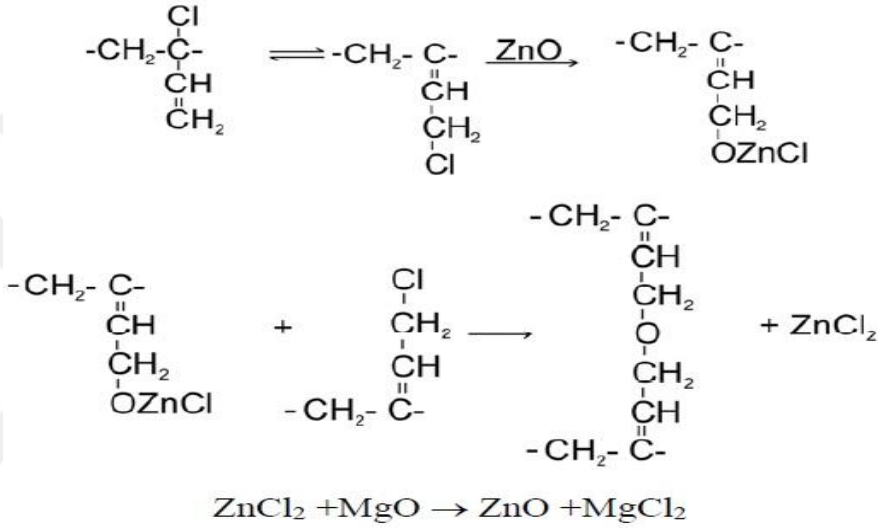
8.2.4. Metal oksitlerin soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

Kloropren kauçuğun vulkanizasyonu diğer dien kauçuklardan farklı olarak kükürt kullanmaksızın metal oksitlerle de gerçekleşmektedir (Savran, 2002). Kloropren kauçukların metal oksitler ile vulkanizasyonunda, magnezyum oksit ile birlikte kullanılan çinko oksit primer çapraz bağlayıcı ajan görevi görür. Kloroprenin çinko oksit ile çapraz bağlanmasında iki yol öngörülmektedir. İlk yol, çinko atomlarının

çapraz bağ içerisinde birleşmesidir (Şekil 8.21). Diğeri ise, çinko oksit eter çapraz bağların oluşmasında etkindir (Şekil 8.22).



Şekil 8.21. Çinko atomlarının katılımı ile gerçekleşen 1,2-polikloroprenin çapraz bağlanma mekanizması (Sabura Begum, 2009).



Şekil 8.22. Eter çapraz bağ oluşumları ile 1,2-polikloroprenin çapraz bağlanma mekanizması (Sabura Begum, 2009).

8.2.4.1. MgO/ZnO oranın soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

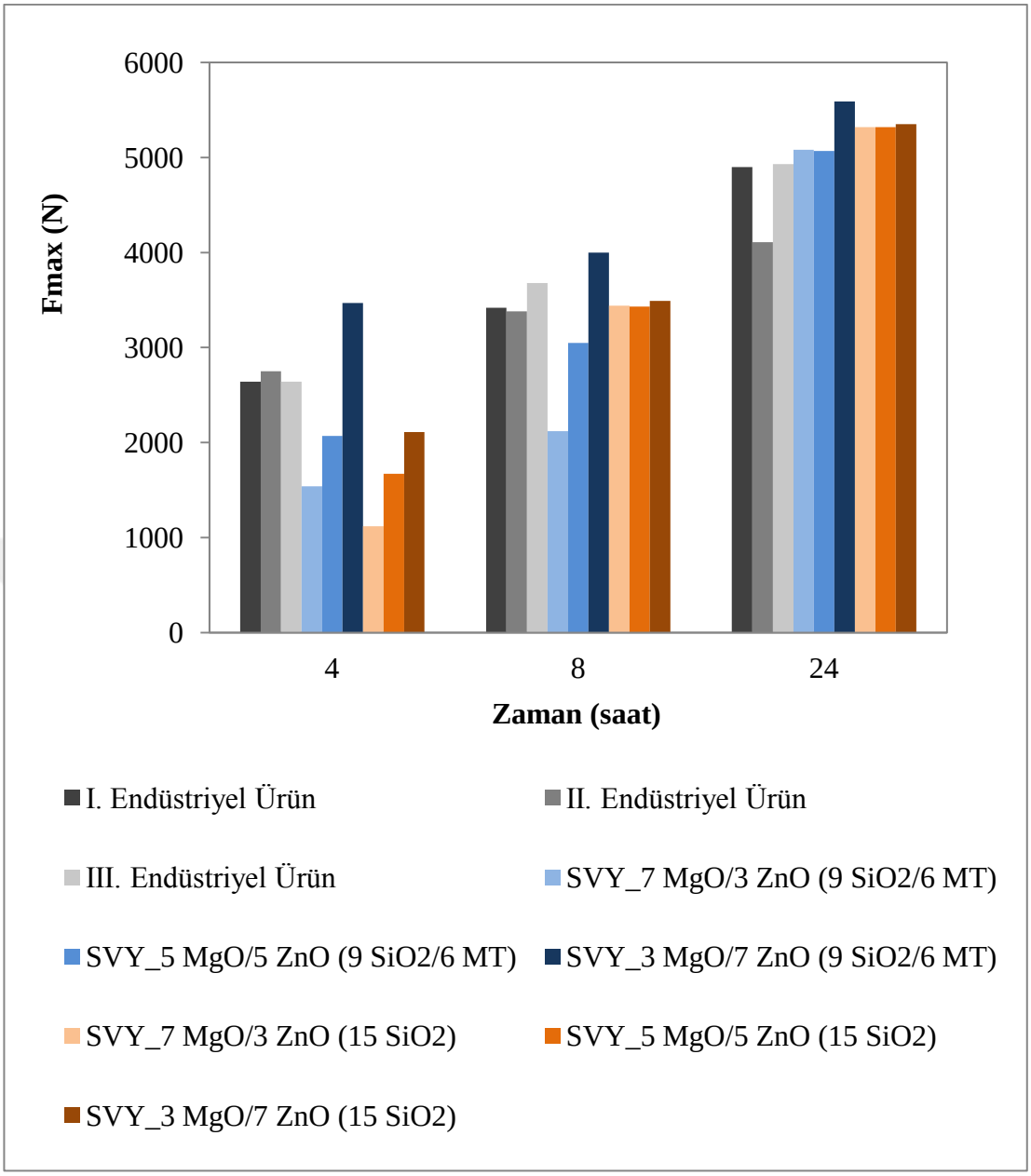
MgO/ZnO oranının soğuk vulkanize yapıştırıcılarda reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla kloropren kauçuk hamurları 7 MgO/3 ZnO (SVY_7 MgO/3 ZnO), 5 MgO/5 ZnO (SVY_5 MgO/5 ZnO) ve 3 MgO/7 ZnO (SVY_3 MgO/7 ZnO) oranlarında hazırlanmıştır (EK-10).

Çizelge 8.20'de farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.20. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_7 MgO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	1540	0,513	2120	0,707	5080	1,693
SVY_5 MgO/5 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	2070	0,690	3050	1,017	5070	1,690
SVY_3 MgO/7 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	3470	1,157	4000	1,333	5590	1,863
SVY_7 MgO/3 ZnO (15 SiO_2)	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_5 MgO/5 ZnO (15 SiO_2)	1670	0,557	3430	1,143	5320	1,773
SVY_3 MgO/7 ZnO (15 SiO_2)	2110	0,703	3490	1,163	5350	1,783

Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları Şekil 8.23'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.23. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Farklı MgO/ZnO oranları kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları incelendiğinde (Şekil 8.23); hem SiO_2 dolgulu hem de SiO_2 ve MT dolgulu yapıştırıcıların her ikisinde de 4, 8 ve 24 saat sonlarında en iyi kayma gerilmesi değerlerine 3 MgO/7 ZnO oranında ulaşıldığı görülmüştür. Bu sonuç, çinko oksitin çapraz bağlayıcı görevi gördüğünden miktarının artması ile vulkanizasyonunun hızlanmasından kaynaklanmaktadır.

Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri Çizelge 8.21'de verilmiştir.

Çizelge 8.21. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri.

Kauçuk Hamuru	**M_H (lb.in)**	**M_L (lb.in)**	**ΔTork (lb.in)**	**t_{s2} (min:s)**	**t_{c90} (min:s)**
SVY_7 MgO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	5,607	1,827	3,780	0:52	1:32
SVY_5 MgO/5 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	4,198	1,280	2,918	-	1:26
SVY_3 MgO/7 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	3,220	1,235	1,985	-	1:05
SVY_7 MgO/3 ZnO (15 SiO_2)	7,230	2,733	4,497	0:43	2:20
SVY_5 MgO/5 ZnO (15 SiO_2)	6,012	2,789	3,223	0:39	1:57
SVY_3 MgO/7 ZnO (15 SiO_2)	5,965	2,790	3,175	0:36	1:11

Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri karşılaştırıldığında (Çizelge 8.21), kauçuk hamurlarının tork değerinin MgO/ZnO oranının artması ile arttığı gözlenmiştir. Optimum pişme süreleri kıyaslandığında ise 3 MgO/7 ZnO oranı ile en düşük pişme süreleri elde edilmiştir. Bu sonuç kloropren kauçuk hamurlarında ZnO'in MgO'e nazaran vulkanizasyon prosesini hızlandırmakta daha etkin olduğunu göstermektedir.

8.2.4.2. MgO ile PbO'in soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

Millerde kloropren kauçuk hamuru oluşturulurken hamurun ısınmasının engellenmesi oldukça önemlidir. Çünkü ısınan hamur, millerde karışma sırasında çapraz bağlanmaya başlar ve yapısal bozulmalar görülür. Bu durum, yapıştırıcı mukavemetinin düşük olmasına sebep olur. Ayrıca, kloropren hamurunun çözücü içerisinde çözündükten sonra da ısı kararlılığını koruyup vulkanize olmaması, sementin raf ömrü açısından önem taşımaktadır. Yapılan patent çalışmalarında, magnezyum oksit ve kurşun oksitin vulkanize yapıştırıcı bileşiminde ısı stabilizatörü görevi gördüğü belirtilmiştir (Winkelmann ve Moffett, 1938).

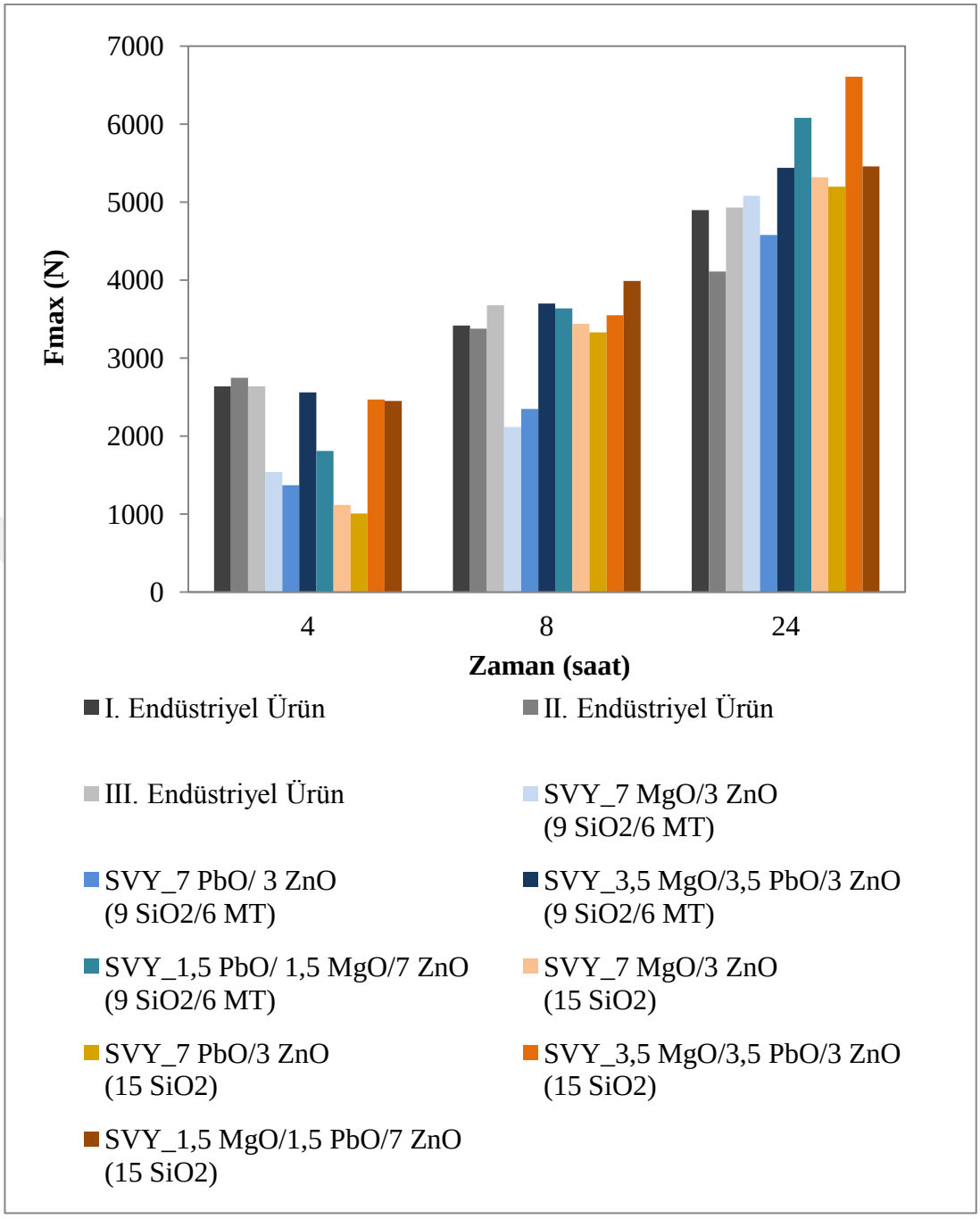
Yapılan çalışmada, soğuk vulkanize yapıştırıcılarda PbO ve MgO'in etkisinin belirlenmesi amacıyla, kloropren kauçuk hamurlarında toplam metal oksit miktarı (10 phr) sabit tutulup PbO ve MgO miktarları değiştirilmiştir. Yapıştırıcılar; 7 MgO/ 3 ZnO (SVY_7 MgO/3 ZnO), 7 PbO/ 3 ZnO (SVY_7 PbO/3 ZnO), 3,5 MgO/ 3,5 PbO/3 ZnO (SVY_3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO) ve 1,5 MgO/ 1,5 PbO/ 7 ZnO (SVY_1,5 MgO/1,5 PbO/7 ZnO) metal oksit oranlarında hazırlanmış olup hamur karışım reçeteleri EK-11'de verilmiştir.

Çizelge 8.22'de farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.22. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_7 MgO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	1540	0,513	2120	0,707	5080	1,693
SVY_7 PbO/ 3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	1370	0,457	2350	0,783	4580	1,527
SVY_3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	2560	0,853	3700	1,233	5440	1,813
SVY_1,5 PbO/ 1,5 MgO/7 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	1810	0,603	3640	1,213	6080	2,027
SVY_7 MgO/3 ZnO (15 SiO_2)	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_7 PbO/ 3 ZnO (15 SiO_2)	1010	0,337	3330	1,110	5200	1,733
SVY_3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO (15 SiO_2)	2470	0,823	3550	1,183	6610	2,203
SVY_1,5 PbO/ 1,5 MgO/7 ZnO (15 SiO_2)	2450	0,817	3990	1,330	5460	1,820

Şekil 8.24'de farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.24. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 8.24); 4, 8 ve 24 saat sonunda yapılan testlerde 3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO ve 1,5 MgO/1,5 PbO/7 ZnO metal oksit

oranınlarını içeren yapıştırıcının daha yüksek kayma gerilmesi değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

Farklı metal oksit oranları kullanılarak hazırlanan kloropren kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri reometre testi ile belirlenmiş olup Çizelge 8.23'de sayısal değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 8.23. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri.

Kauçuk Hamuru	**M_H (lb.in)**	**M_L (lb.in)**	**ΔTork (lb.in)**	**t_{s2} (min:s)**	**t_{c90} (min:s)**
SVY_7 MgO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	5,607	1,827	3,780	0:52	1:32
SVY_7 PbO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	5,711	1,001	4,710	2:05	4:38
SVY_3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	4,958	2,138	2,820	2:13	4:07
SVY_1,5 MgO/1,5 PbO/7 ZnO (9 SiO_2/6 MT)	4,034	1,401	2,633	1:17	1:49
SVY_7 MgO/3 ZnO (15 SiO_2)	7,230	2,733	4,497	0:43	2:20
SVY_7 PbO/3 ZnO (15 SiO_2)	8,128	2,120	6,008	0:59	3:12
SVY_3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO (15 SiO_2)	7,431	2,340	5,097	1:07	2:57
SVY_1,5 MgO/1,5 PbO/7 ZnO (15 SiO_2)	6,345	2,383	3,962	0:58	2:37

Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri incelendiğinde (Çizelge 8.23); ZnO ile MgO'in birlikte kullanımının, ZnO ile PbO'in birlikte kullanımına nazaran kauçuk hamurunu daha kısa sürede pişirdiği görülmüştür. PbO kullanımı ile kauçuk hamurlarının M_H değerlerinde

belirgin bir etki gözlenememiştir. Tork değerlerindeki ufak değişimlerin daha çok mil karıştırma koşullarından kaynaklanmış olabileceği söylenebilir.

8.2.5. Hızlandırıcıların soğuk vulkanize yapıştırıcıların reoliojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

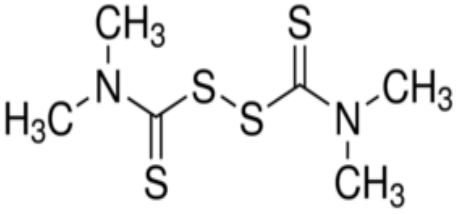
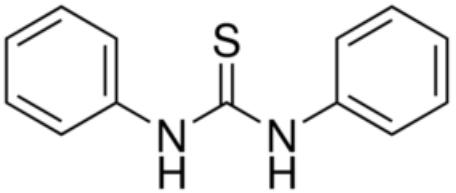
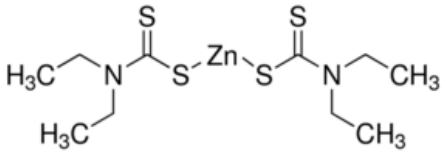
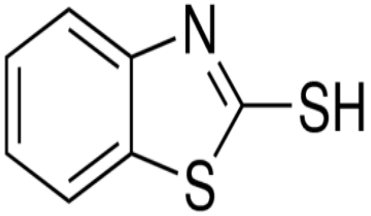
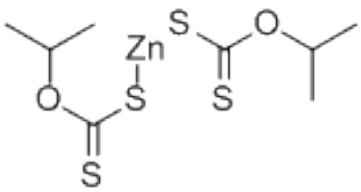
Hızlandırıcılar, vulkanizasyon hızını artırarak ürün özelliklerine olumlu etki yapan organik maddelerdir. Farklı kimyasal yapıda olduklarından, vulkanizasyon sürecinde farklı etkiler meydana getirirler. Yapılan çalışmalar kapsamında;

- hızlandırıcı türünün,
- hızlandırıcı miktarının,
- ZnO/hızlandırıcı oranının soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özelliklerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

8.2.5.1. Hızlandırıcı türünün soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

Hızlandırıcılar vulkanizasyon sürecindeki etkilere göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır. Yapılan çalışmada soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde çok hızlı etkiye sahip hızlandırıcılardan tetrametil tiyuram disülfür (TMTD), çinko dietil ditiyokarbamat (ZDEC), çinko isopropil ksantat (ZIX), N,N'-Difenil tiyoüre (DPTU) ve orta hızlı etkiye sahip merkapto benzo diazol (MBT) kullanılmış olup (Çizelge 8.24), hızlandırıcıların vulkanizasyon özelliklerine ve soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarına etkisi incelenmiştir. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri EK-12'de verilmiştir.

Çizelge 8.24. Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde kullanılan hızlandırıcılar ve özellikleri.

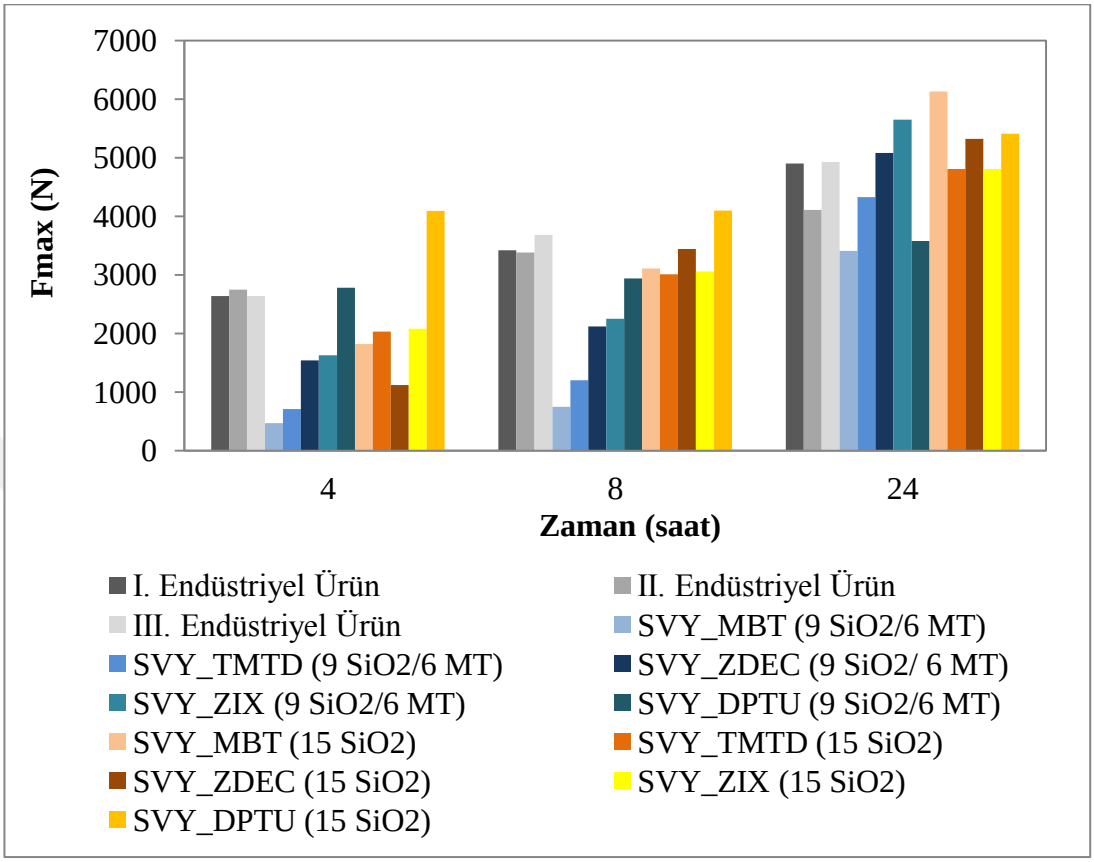
Hızlandırıcı	Hızlandırıcı Grubu	Özelliği	Kimyasal Yapısı
Tetrametil tiyuram disülfür (TMTD)	Thiuram Hızlandırıcılar	Çok Hızlı (Ultra) Hızlandırıcı	
N-N'Difenil Tiyoüre (DPTU)	Tiyoüre Hızlandırıcılar	Çok Hızlı (Ultra) Hızlandırıcı	
Çinko dietil ditiyokarbamat (ZDEC)	Ditiyokarbamat hızlandırıcılar	Çok Hızlı (Ultra) Hızlandırıcı	
Merkapto benzo diazol (MBT)	Merkapto Hızlandırıcılar	Orta Hızlı (Yarı Ultra) Hızlandırıcı	
Çinko isopropil ksantat (ZIX)	Ksantat Hızlandırıcılar	Çok Hızlı (Ultra) Hızlandırıcı	

Çizelge 8.25'de farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.25. Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_MBT (9 SiO_2/6 MT)	470	0,157	750	0,250	3410	1,137
SVY_TMTD (9 SiO_2/6 MT)	710	0,237	1200	0,400	4330	1,443
SVY_ZDEC (9 SiO_2/ 6 MT)	1540	0,513	2120	0,707	5080	1,693
SVY_ZIX (9 SiO_2/6 MT)	1630	0,543	2250	0,750	5650	1,883
SVY_DPTU (9 SiO_2/6 MT)	2780	0,927	2940	0,980	3580	1,193
SVY_MBT (15 SiO_2)	1820	0,607	3110	1,037	6130	2,043
SVY_TMTD (15 SiO_2)	2030	0,677	3010	1,003	4810	1,603
SVY_ZDEC (15 SiO_2)	1120	0,373	3440	1,147	5320	1,773
SVY_ZIX (15 SiO_2)	2080	0,693	3060	1,020	4810	1,603
SVY_DPTU (15 SiO_2)	4090	1,363	4100	1,367	5410	1,803

Şekil 8.25'de farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.25. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Farklı hızlandırıcılar kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 8.25); hem SiO_2 dolgulu hem de SiO_2 ve MT dolgulu yapıştırıcıların her ikisinde de ilk 4 ve 8 saat sonunda DPTU hızlandırıcısının diğer hızlandırıcılara nazaran çok daha etkin olduğu görülmüştür. Ancak DPTU ile hazırlanan yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerleri az artış göstermiştir. Bu durum, DPTU hızlandırıcının ilk 8 saatte çok etkin olduğunu, diğer hızlandırıcılara nazaran daha hızlı etki gösterdiğini göstermektedir. Ancak 24 saat sonunda diğer hızlandırıcılara nazaran mukavemetinin düşük kaldığı görülmüştür. SiO_2 dolgulu yapıştırıcıların 24 saat sonunda en yüksek kayma gerilmesi değeri MBT hızlandırıcılar ile sağlanmıştır. SiO_2 ve MT dolgulu yapıştırıcıların en yüksek kayma gerilmesi değerine ZIX ile ulaşılmış olup, ilk 4 ve 8 saat sonundaki kayma gerilmesi değerleri de MBT, TMTD ve ZDEC hızlandırıcılardan

daha yüksek çıkmıştır. Bu durumda, ZIX'in soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde genellikle tercih edilen ZDEC hızlandırıcı yerine kullanılabileceğini göstermiştir. Literatür çalışmalarında da ksantat hızlandırıcıların, oda sıcaklığındaki vulkanizasyonda etkin olduğu görülmüştür. Palaty ve Joseph (2000) yapmış oldukları çalışmada etil, izopropil ve butil ksantat çinko tuzlarını doğal kauçuğun oda sıcaklığındaki vulkanizasyonunda kullanmışlardır. Çinko izopropil ksantat, çinko etil ve çinko butil ksantata nazaran maksimum gerilme özelliği göstermiştir.

Farklı hızlandırıcılar içeren kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kauçuk hamurlarına reometre testi uygulanmış olup reolojik parametreler Çizelge 8.26'da verilmiştir.

Çizelge 8.26. Farklı hızlandırıcıların kullanıldığı kloropren kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri.

Kauçuk Hamuru	**M_H (lb.in)**	**M_L (lb.in)**	**ΔTork (lb.in)**	**t_{s2} (min:s)**	**t_{c90} (min:s)**
SVY_MBT (9 SiO_2/6 MT)	2,130	0,324	1,806	1:50	4:47
SVY_TMTD (9 SiO_2/6 MT)	6,744	0,871	5,873	0:32	1:27
SVY_ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	5,607	1,827	3,780	0:52	1:32
SVY_ZIX (9 SiO_2/6 MT)	5,717	0,548	5,169	1:10	4:41
SVY_DPTU (9 SiO_2/6 MT)	9,429	1,235	8,194	0:16	0:56
SVY_MBT (15 SiO_2)	3,592	1,842	1,750	2:10	3:26
SVY_TMTD (15 SiO_2)	13,340	2,000	11,340	0:38	2:00
SVY_ZDEC (15 SiO_2)	7,230	2,733	4,497	0:43	2:20
SVY_ZIX (15 SiO_2)	4,213	2,290	1,923	2:16	2:41
SVY_DPTU (15 SiO_2)	9,623	2,127	7,496	0:22	1:13

Çizelge 8.26'da verilen farklı hızlandırıcıları içeren kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri incelendiğinde; DPTU içeren kauçuk hamurunun scorch süresi ve optimum pişme süresinin diğer hızlandırıcıları içeren hamurlara nazaran çok daha kısa olduğu görülmüştür. DPTU hızlandırıcı içeren soğuk vulkanize yapıştırıcıların ilk 4 saat sonunda en yüksek kayma gerilmesi değeri göstermesi, sonraki saatlerde mukavemet artışının azalması da DPTU içeren hamurların vulkanizasyonunun çok daha hızlı olduğunu desteklemektedir (Şekil 8.25). Ancak, pişme başlangıç zamanını gösteren scorch süresinin işletme şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir. Scorch süresinin kısa olması erken pişmeye neden olur ve bu durum kauçuk üründe stabilite bozulmasına ve yüzey pürüzlülüğüne yol açar. DPTU hızlandırıcısının da scorch süresinin çok kısa olması nedeniyle hamurun milleme esnasında vulkanizasyonunun başladığı düşünülmüştür.

8.2.5.2. Hızlandırıcı miktarının soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

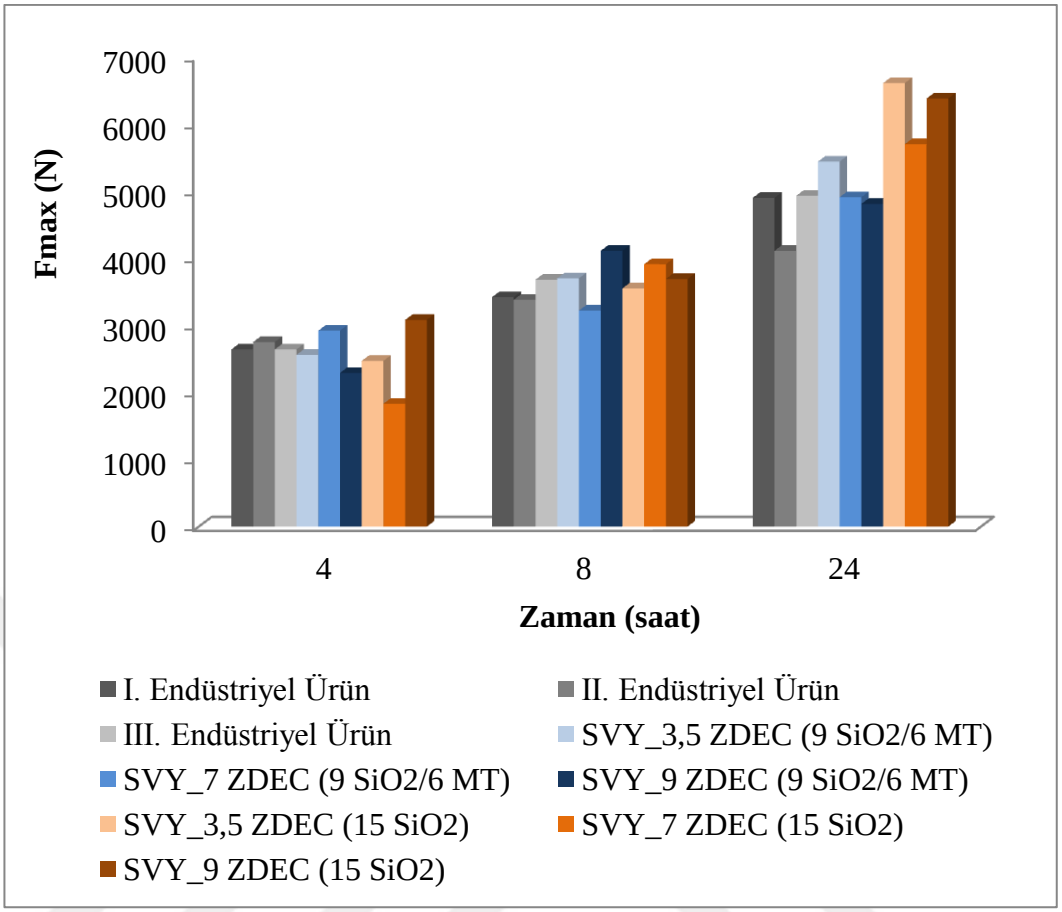
Yapılan çalışmada, kloropren kauçuk hamur karışımı içerisindeki 3,5 phr ZDEC hızlandırıcı miktarı 7 phr ve 9 phr olacak şekilde arttırılmış ve vulkanizasyonun hızlanması amaçlanmıştır. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri EK-13'de verilmiştir.

Çizelge 8.27'de farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.27. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_3,5 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	2560	0,853	3700	1,233	5440	1,813
SVY_7 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	2920	0,973	3220	1,073	4910	1,637
SVY_9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	2290	0,763	4110	1,370	4810	1,603
SVY_3,5 ZDEC (15 SiO_2)	2470	0,823	3550	1,183	6610	2,203
SVY_7 ZDEC (15 SiO_2)	1830	0,610	3910	1,303	5700	1,900
SVY_9 ZDEC (15 SiO_2)	3080	1,027	3690	1,230	6380	2,127

Şekil 8.26'da farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.26. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Hızlandırıcı miktarının soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları üzerine etkisi incelendiğinde (Şekil 8.26); hızlandırıcı miktarının artışının kayma gerilmesi değerleri üzerine düzenli bir artış sağlamadığı görülmüştür. Bu durum, kauçuk hamurlarında kürleyici ajan artışı olmadan sadece hızlandırıcı miktarının artışının kayma gerilmesi değerlerini arttırmayacağını göstermiştir.

Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan kauçuk hamur karışımlarının vulkanizasyon özellikleri reometre testi ile belirlenmiş olup Çizelge 8.28'de sayısal değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 8.28. Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri.

Kauçuk Hamuru	M_H (lb.in)	M_L (lb.in)	ΔTork (lb.in)	t_{s2} (min:s)	t_{c90} (min:s)
SVY_3,5 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	5,607	1,827	3,780	0:52	1:32
SVY_7 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3,254	1,485	1,769	-	3:32
SVY_9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3,255	1,461	1,794	-	5:19
SVY_3,5 ZDEC (15 SiO_2)	7,230	2,733	4,497	0:43	2:20
SVY_7 ZDEC (15 SiO_2)	3,440	1,651	1,789	-	4:25
SVY_9 ZDEC (15 SiO_2)	3,286	1,520	1,766	-	6:06

Farklı miktarda hızlandırıcı kullanılarak hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri karşılaştırıldığında (Çizelge 8.28); hızlanırıcı miktarlarının artışı ile pişme sürelerinin kısalması beklenirken uzadığı görülmüştür. Bu sonucun, hızlandırıcı miktarı artışı nedeniyle hamurun millerde hazırlanması sırasında karışımın ön vulkanizasyon ya da erken pişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.2.5.3 ZnO/hızlandırıcı oranının soğuk vulkanize yapıştırıcıların reolojik ve yapışma özellikleri üzerine etkisi

Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve fiziksel özelliklerine önemli ölçüde etki eden hızlandırıcılar, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için aktivatörlere ihtiyaç duyarlar. Aktivatör olarak kullanılan ZnO, MgO, $Ca(OH)_2$ vb. maddeler hızlandırıcılarla bileşik oluşturup etkinliğini arttırırlar (Susanna, vd., 2015). Aktivatör

olarak kullanılan çinko oksitin kauçuk karışımına katılma oranı 2-10 phr arasında değişmektedir (Savran, 2001).

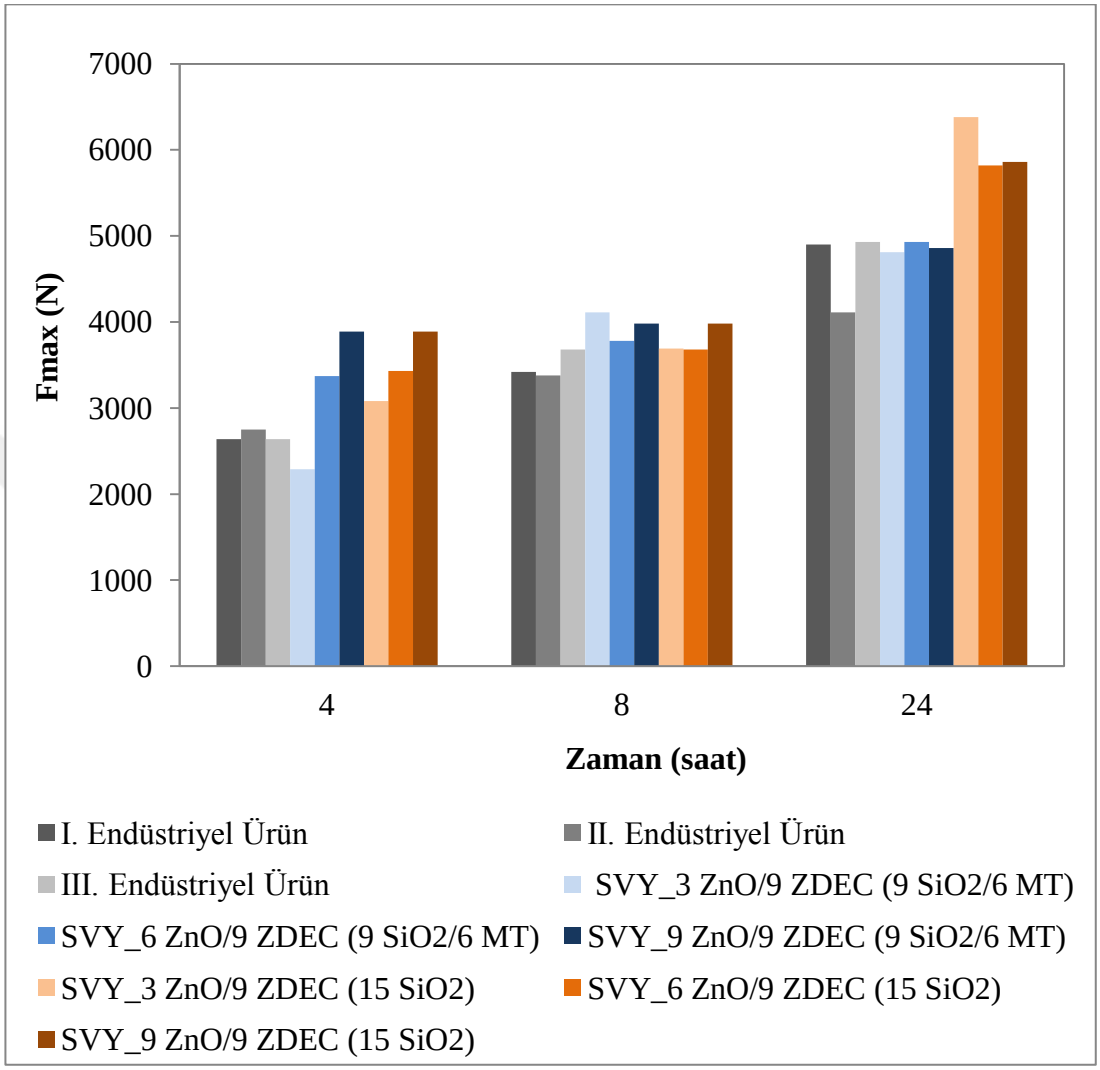
Sadece hızlandırıcı miktarının artışının, vulkanizasyonu hızlandırmada çok fazla etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 8.26). Bu nedenle yapılan bu çalışmada; kloropren hamur içeriğindeki 9 phr hızlandırıcı miktarı sabit tutulup, ZnO miktarı 3 phr'den 6 phr ve 9 phr olacak şekilde arttırılmıştır (EK-14).

Çizelge 8.29'da farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.29. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_3 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	2290	0,763	4110	1,370	4810	1,603
SVY_6 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3370	1,123	3780	1,260	4930	1,643
SVY_9 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3890	1,297	3980	1,327	4860	1,620
SVY_3 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)	3080	1,027	3690	1,230	6380	2,127
SVY_6 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)	3430	1,143	3680	1,227	5820	1,940
SVY_9 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)	3890	1,297	3980	1,327	5860	1,953

Şekil 8.27'de farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.27. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa).

Kloropren hamur içeriğindeki 9 phr hızlandırıcı miktarı sabit tutulup, ZnO miktarı 3 phr'den 6 phr ve 9 phr olacak şekilde arttırıldığında; SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4 saat sonundaki kayma gerilmesi değerlerinin sırasıyla % 11,4, % 26,3 oranında; SiO_2 ve MT dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların ise sırasıyla % 47,2, % 69,9 artış gösterdiği görülmüştür (Şekil 8.27). Ancak, 8 ve 24 saat sonunda kayma gerilmesi değerlerinde aynı artışın gözlenmemesi, ZnO artışının

vulkanizasyonu hızlandırmada etkili olsa da fazla kullanımı sonucu kauçuk hamurunda dolgu etkisi yaratarak mukavemet değerini düşürdüğünü göstermiştir.

Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri reometre testi ile belirlenmiş olup Çizelge 8.30'da sayısal değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 8.30. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan kloropren kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri.

Kauçuk Hamuru	M_H (lb.in)	M_L (lb.in)	ΔTork (lb.in)	t_{s2} (min:s)	t_{c90} (min:s)
SVY_3 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3,255	1,461	1,794	-	5:19
SVY_6 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3,491	1,730	1,761	1:52	4:05
SVY_9 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)	3,546	1,794	1,752	1:30	3:39
SVY_3 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)	3,286	1,520	1,766	-	6:06
SVY_6 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)	3,487	1,713	1,774	3:00	4:49
SVY_9 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)	3,401	1,621	1,780	2:56	4:42

Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri karşılaştırıldığında; karışım içeriğindeki ZnO/hızlandırıcı oranının artışı ile pişme sürelerinin kısaldığı, tork değerlerinde ise çok belirgin değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

8.2.6. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinin karşılaştırılması

Farklı reçetelere göre hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4, 8 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları sırasıyla EK-15, EK-16 ve EK-17'de verilmiştir. Elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özelliği piyasada

kullanılmakta olan soğuk vulkanize yapıştırıcıların özellikleriyle karşılaştırıldığında, elde edilen yapıştırıcıların endüstriyel ürünlerin özelliklerini sağladığı hatta daha üstün özellikler gösterdiği görülmüştür. Elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinde endüstriyel ürünlere nazaran 4, 8 ve 24 saat sonunda sırasıyla % 53,1, % 17,7 ve % 42,2 oranında daha yüksek değerler gözlenmiştir. Endüstriyel ürünler ile 24 saat sonunda elde edilen max kayma gerilmesi değerine, elde edilen ürünler ile 8 saat sonunda ulaşılması aynı zamanda yapıştırıcıların vulkanizasyon hızının arttırıldığını göstermektedir.

8.3. Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Formülasyonunun Geliştirilmesi

Bu kısma kadar yapılan çalışmaların tamamında soğuk vulkanize yapıştırıcı üretimi için belirlenen başlangıç formülasyonu esas alınmış ve formülasyonda yer alan dolgu maddelerinin, reçinelerin, metal oksitlerin, hızlandırıcıların tür ve miktarlarının elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özelliği üzerine etkileri belirlenmiştir. Yapılan çalışmaların bu kısmında ise elde edilen veriler doğrultusunda en kısa sürede en iyi yapışma mukavemeti gösterecek soğuk vulkanize yapıştırıcı formülasyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcı geliştirme reçeteleri (SVY_G) aşağıda özetlenmiştir:

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 1 (SVY_G1)

- Dolgu maddelerinin etkisi incelendiğinde (Şekil 8.5); kalsit yerine midye kabuğu atığı kullanımının soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerini arttırdığı görülmüştür. Geliştirilen bu reçetede, formülasyonu ucuzlatmak amacıyla dolgu maddesi olarak kalsit yerine midye kabuğu atığı kullanılmıştır.
- Metal oksit ve oranlarının etkisi incelendiğinde (Şekil 7.24); 3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO metal oksit oranını içeren yapıştırıcının en yüksek yapışma özelliği gösterdiği görülmüştür.
- Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında ise (Şekil 8.25); DPTU, ZIX ve ZDEC'in diğer hızlandırıcılara nazaran daha etkin olduğu görülmüştür.

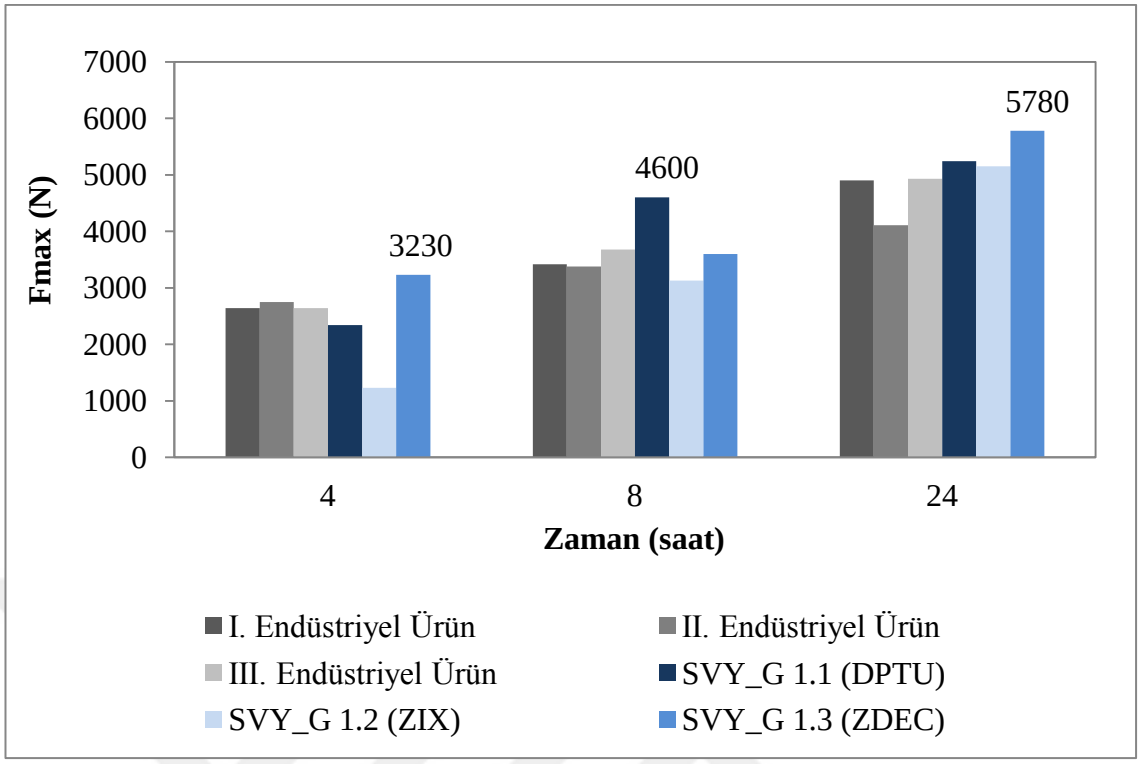
Bu veriler doğrultusunda hazırlanan Geliştirme Reçetesi 1.1 (SVY_G1.1), Geliştirme Reçetesi 1.2 (SVY_G1.2) ve Geliştirme Reçetesi 1.3 (SVY_G1.3) EK-18'de verilmiştir.

Çizelge 8.31'de SVY_G 1.1, SVY_G 1.2 ve SVY_G 1.3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.31. SVY_G 1.1, SVY_G 1.2 ve SVY_G 1.3'ün kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 1.1	2340	0,780	4600	1,533	5240	1,747
SVY_G 1.2	1230	0,410	3130	1,043	5150	1,717
SVY_G 1.3	3230	1,077	3600	1,200	5780	1,927

Geliştirilen reçeteler ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması Şekil 8.28'de verilmiştir.



Şekil 8.28. SVY_G 1.1, SVY_G 1.2 ve SVY_G 1.3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G1.1, SVY_G1.2 ve SVY_G1.3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları incelendiğinde; 4 ve 24 saat yapışma süresi sonunda ZDEC hızlandırıcı içeren yapıştırıcının, 8 saat sonunda ise DPTU hızlandırıcı içeren yapıştırıcının daha yüksek kayma gerilmesi değeri gösterdiği görülmüştür. ZDEC ile benzer yapıya sahip ZIX hızlandırıcının ise geliştirilen reçetede vulkanizasyonu hızlandırmada ZDEC ve DPTU kadar etkin olmadığı görülmüştür.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 2 (SVY_G 2)

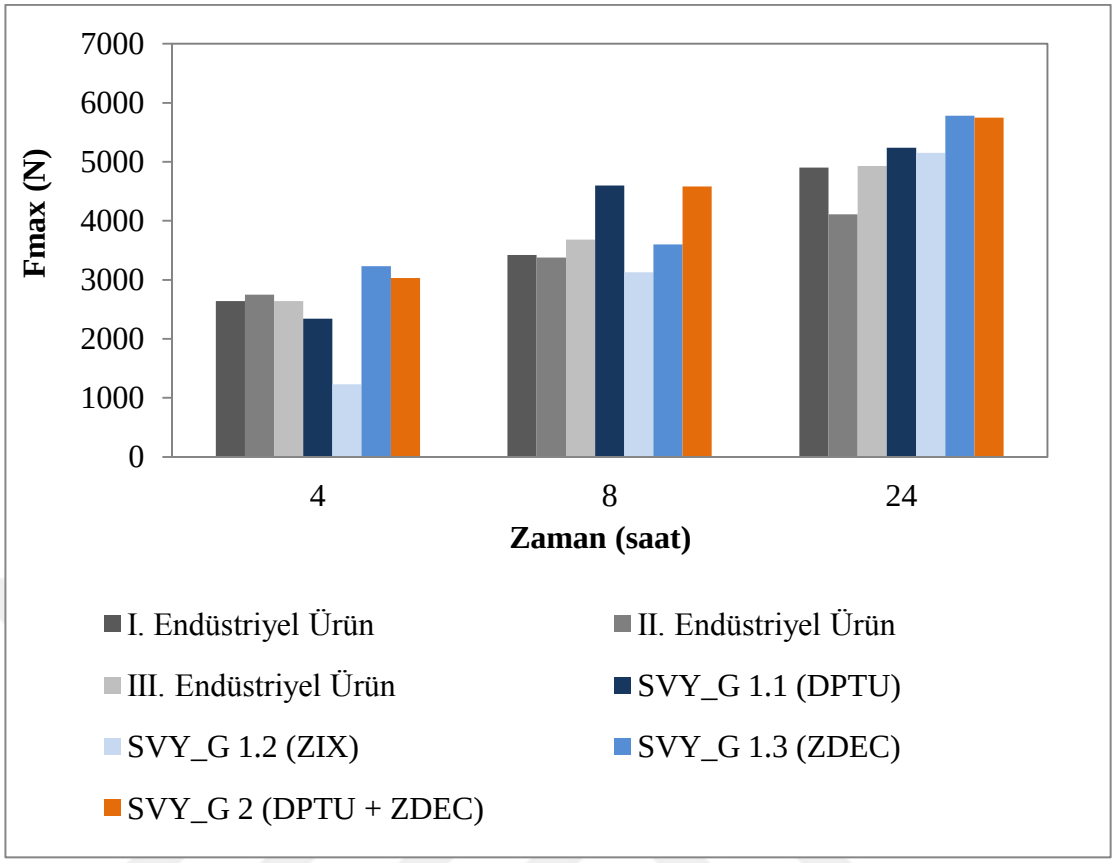
Şekil 8.28'de verilen geliştirilmiş soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında; 4 ve 24 saat sonunda ZDEC, 8 saat sonunda ise DPTU hızlandırıcısının kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüş olup bu veriler doğrultusunda hazırlanan Geliştirme Reçetesi 2 (SVY_G 2)'de ZDEC ve DPTU hızlandırıcılarının sinerjik etkisinden yararlanılması amaçlanmış ve geliştirilen yeni reçetede 1,75 phr ZDEC ile 1,75 phr DPTU birlikte kullanılmıştır (EK-18).

Çizelge 8.32'de SVY_G 2'nin zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.32. SVY_G 2'nin kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 2	3030	1,010	4580	1,527	5750	1,917

Geliştirilen reçeteler ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması Şekil 8.29'da verilmiştir.



Şekil 8.29. SVY_G 1.1, SVY_G 1.2, SVY_G 1.3 ve SVY_G 2'nin zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 2'nin zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.29); SVY_G 2'nin 4, 8 ve 24 saat sonunda elde edilen kayma gerilmesi değerlerinin endüstriyel yapıştırıcıların ortalama kayma gerilmesi değerlerinden sırasıyla % 13,4, % 31,1 ve % 23,7 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 3 (SVY_G 3)

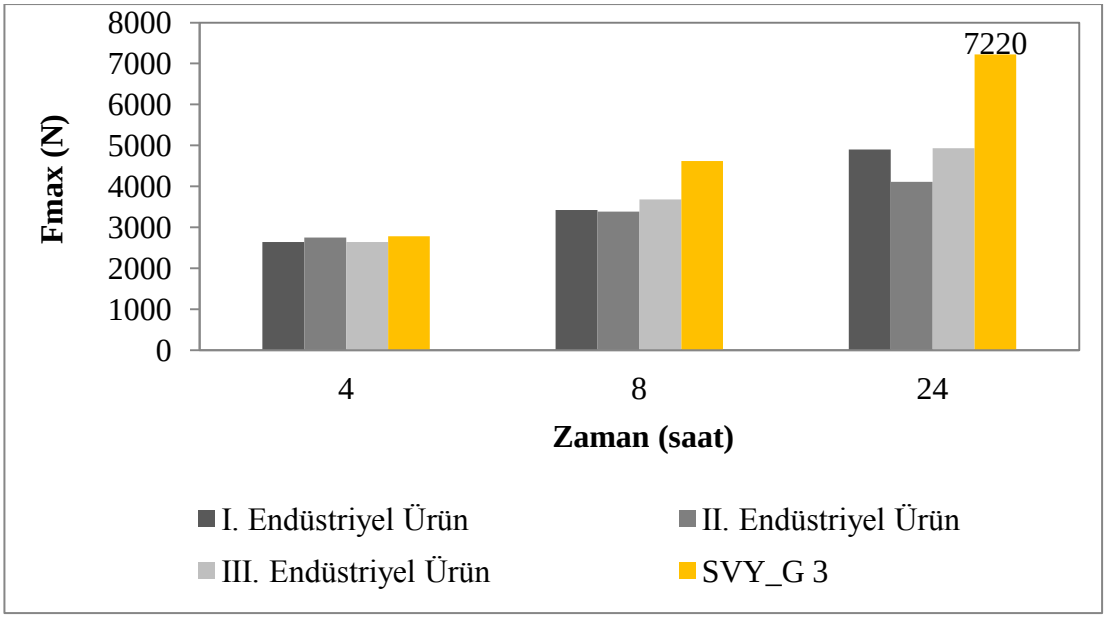
Farklı metal oksit oranlarında (PbO/MgO/ZnO) hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları incelendiğinde; en iyi yapışma özelliğine 3,5 MgO/ 3,5 PbO/ 3 ZnO ve 1,5 MgO/ 1,5 PbO/ 7 ZnO oranları ile ulaşıldığı gözlenmiştir (Şekil 8.24). Bu nedenle son geliştirilen reçete (SVY_G 2), 1,5 MgO/ 1,5 PbO/ 7 ZnO metal oksit oranlarında tekrardan hazırlanmıştır (EK-18).

Çizelge 8.33'de SVY_G 3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.33. SVY_G 3'ün kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 3	2780	0,927	4620	1,540	7220	2,407

SVY_G 3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması Şekil 8.30'da verilmiştir.



Şekil 8.30. SVY_G 3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 3'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.30); 4, 8 ve 24 saat sonunda elde edilen kayma gerilmesi değerlerinin endüstriyel yapıştırıcıların ortalama kayma gerilmesi değerlerinden sırasıyla % 4,0, % 32,3 ve % 55,4 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Geliştirilen Reçete 3 ile 24 saat sonunda en iyi kayma gerilmesi değerine (7220 N) ulaşılmıştır.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 4 (SVY_G 4)

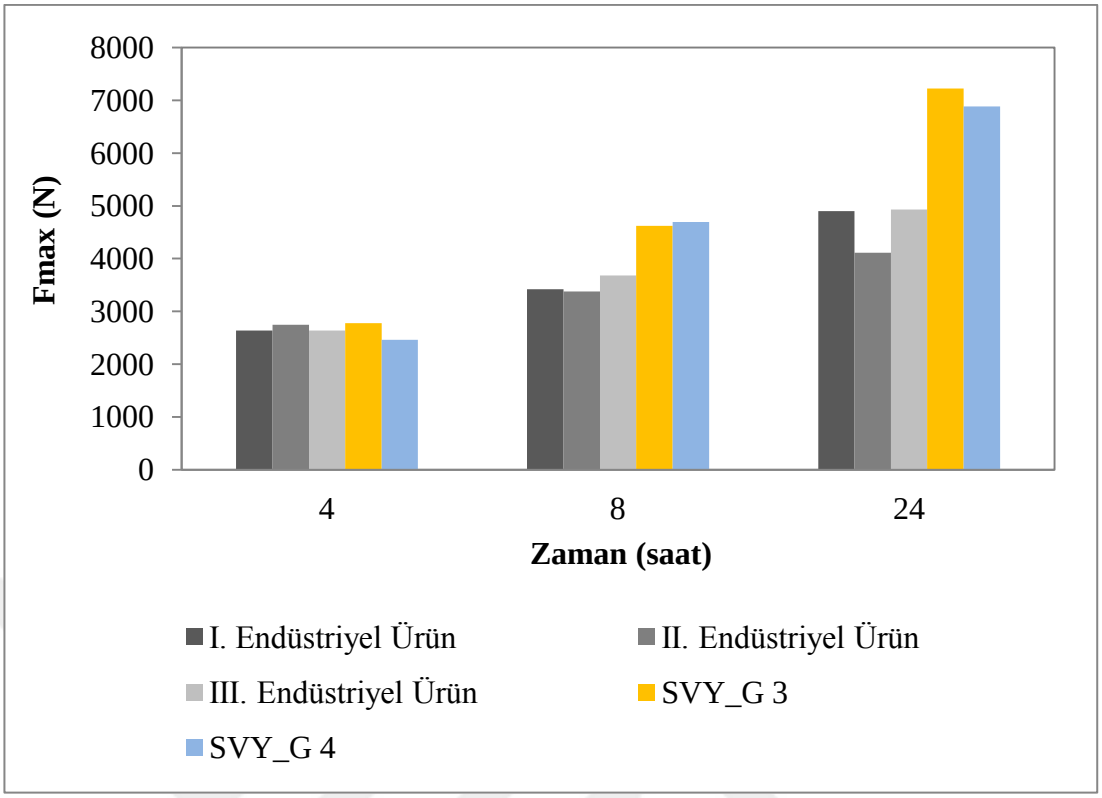
Soğuk vulkanize yapıştırıcılarda dolgu maddesi olarak B_2O_3 kullanımının 24 saat sonundaki mukavemet değerini arttırmada etkili olduğu görülmüştü (Şekil 8.17). Bu nedenle geliştirilen yeni reçetede midye kabuğu atığı yerine B_2O_3 kullanılmıştır (EK-18).

Çizelge 8.34'de SVY_G 4'ün zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.34. SVY_G 4'ün kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 4	2465	0,822	4691	1,564	6885	2,295

Elde edilen Geliştirme Reçetesi 4 (SVY_G 4) ile SVY_G 3'ün karşılaştırılması Şekil 8.31'de verilmiştir.



Şekil 8.31. SVY_G 3 ve SVY_G 4'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 3 ve SVY_G 4'ün zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.31); midye kabuğu yerine B_2O_3 kullanımının geliştirilen reçetede mukavemet arttırmada etkili olamadığı görülmüştür.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 5 (SVY_G 5)

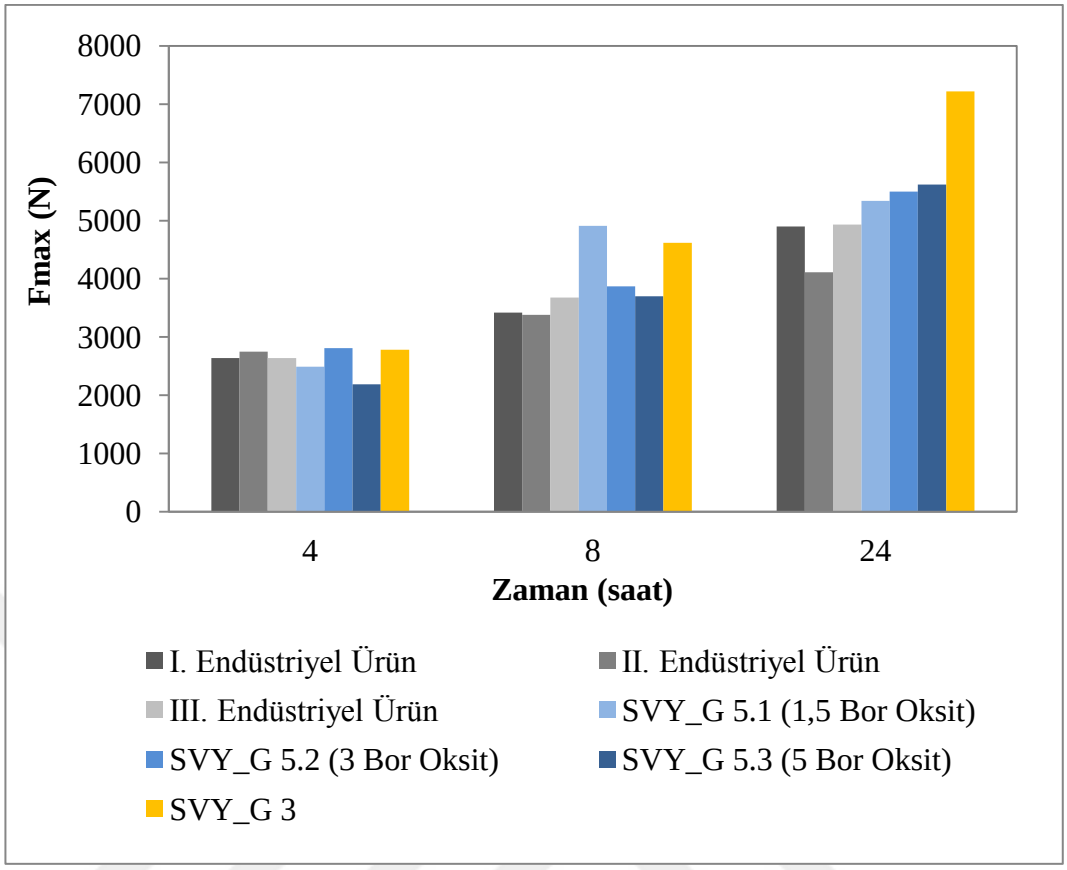
24 saat sonunda en iyi kayma gerilmesi değerinin elde edildiği SVY_G 3 reçetesine; 1,5, 3 ve 5 phr oranlarında B_2O_3 katkısı yapılmış olup, farklı miktarlarda B_2O_3'ün ilavesinin yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerini nasıl etkilediğinin incelenmesi amaçlanmıştır (Şekil 8.32).

Çizelge 8.35'de farklı miktarlarda B_2O_3 katkısı ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.35. Farklı miktarlarda B_2O_3 katkısı ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 5.1 (1,5 Bor Oksit)	2490	0,830	4910	1,637	5340	1,780
SVY_G 5.2 (3 Bor Oksit)	2810	0,937	3870	1,290	5500	1,833
SVY_G 5.3 (5 Bor Oksit)	2190	0,730	3700	1,233	5620	1,873

Şekil 8.32'de farklı miktarlarda B_2O_3 katkısı ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.32. Farklı miktarlarda B_2O_3 katkısı ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 3'e farklı miktarda bor oksit eklenerek hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.32); kauçuk hamurlarına bor oksit eklemenin yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinde beklenilen artışı sağlamadığı görülmüştür. Bor oksit ilavesinin geliştirilen reçetede fazladan dolgu etkisi yaratarak mukavemet değerlerini düşürdüğü düşünülmüştür.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 6 (SVY_G 6)

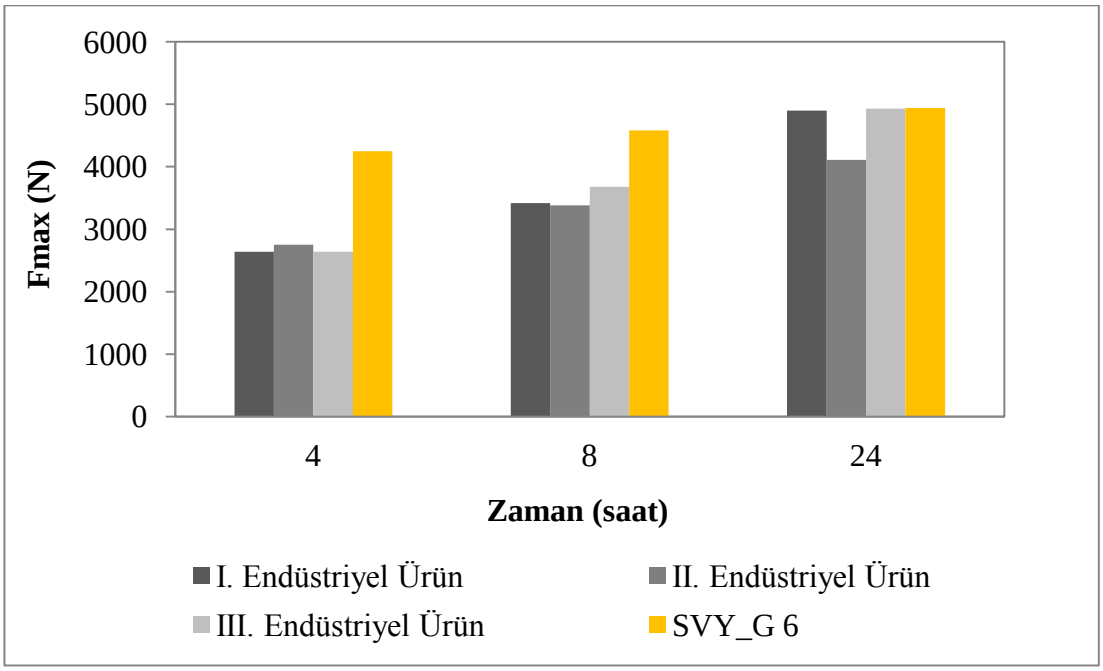
Daha önce yapılan çalışmalarda, silikanın çapraz bağlanmayı arttırması sonucu soğuk vulkanize yapıştırıcılarda özellikle 24 saat sonunda mukavemet değerlerini de arttırdığı görülmüştür (Şekil 8.8). Sadece silika dolgulu yapıştırıcıların en iyi kayma gerilmesi değerlerine ise 3,5 MgO/ 3,5 PbO/ 3 ZnO metal oksit oranları ile ulaşılmıştır. Yapılan bu çalışmada SVY_G 2'den farklı olarak dolgu maddesi olarak sadece 15 phr oranında silika kullanılmış olup, Geliştime Reçetesi 6 (SVY_G 6) EK-18'de verilmiştir.

Çizelge 8.36'da SVY_G 6'nın zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.36. SVY_G 6'nın kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 6	4250	1,417	4580	1,527	4940	1,647

Çizelge 8.33'de SVY_G 6'nın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları endüstriyel ürünler ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.33. SVY_G 6'nın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 6'nın zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.33); SVY_G 6'nın 4, 8 ve 24 saat sonunda elde edilen kayma gerilmesi değerlerinin endüstriyel yapıştırıcıların ortalama kayma gerilmesi değerlerinden sırasıyla % 33,8, % 31,1 ve % 6,3 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Geliştirilen bu reçetenin 4 saat sonundaki kayma gerilmesi değerlerinin SVY_G 2'e nazaran yüksek olduğu, ancak 24 saat sonundaki değerlerine nazaran daha düşük olduğu görülmüştür.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 7 (SVY_G 7) ve Geliştirme Reçetesi 8 (SVY_G 8)

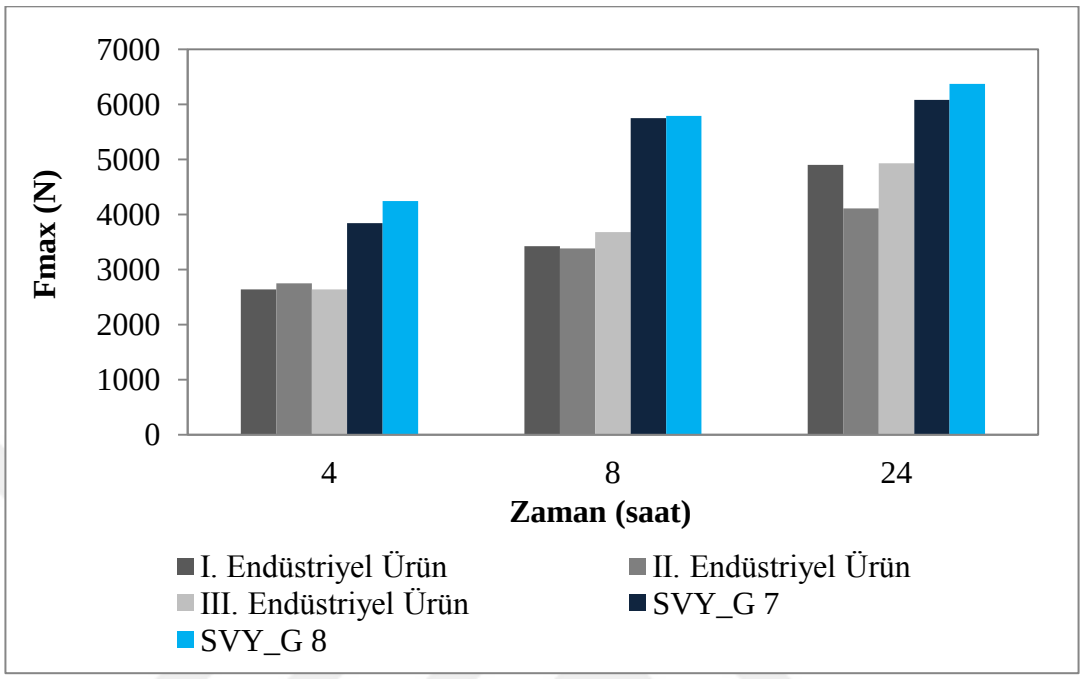
SVY_G 6 esas alınarak, SVY_G 7 ile toplam 3 phr hızlandırıcı (1,75 phr ZDEC + 1,75 phr DPTU) miktarı toplamda 9 phr (4,5 phr ZDEC + 4,5 phr DPTU) olacak şekilde arttırılmıştır (EK-18). Daha önce yapılan çalışmalarda ZnO artışı olmadan sadece hızlandırıcı artışının soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özelliklerinde çok etkili olmadığı görülmüştü (Şekil 8.27). Bu nedenle SVY_G 8'de hızlandırıcı miktarı ile ZnO miktarı da 9 phr olacak şekilde arttırılmıştır (EK-18).

Çizelge 8.37'de SVY_G 7 ve SVY_G 8'in zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.37. SVY_G 7 ve SVY_G 8'in kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 7	3840	1,280	5750	1,917	6080	2,027
SVY_G 8	4240	1,413	5790	1,930	6370	2,123

SVY_G 7 ve SVY_G 8'in zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması Şekil 8.34'de verilmiştir.



Şekil 8.34. SVY_G 7 ve SVY_G 8'in zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 7 ile SVY_G 8'in zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları incelendiğinde (Şekil 8.34); hızlandırıcı miktarı ile birlikte ZnO miktar artışının geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinde olumlu etki yarattığı görülmüştür. SVY_G 8 ile, endüstriyel ürünlere nazaran 4, 8 ve 24 saat sonunda sırasıyla % 58,7, % 65,8 ve % 37,1 oranında daha yüksek kayma gerilmesi değerleri elde edilmiştir.

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 9 (SVY_G 9)

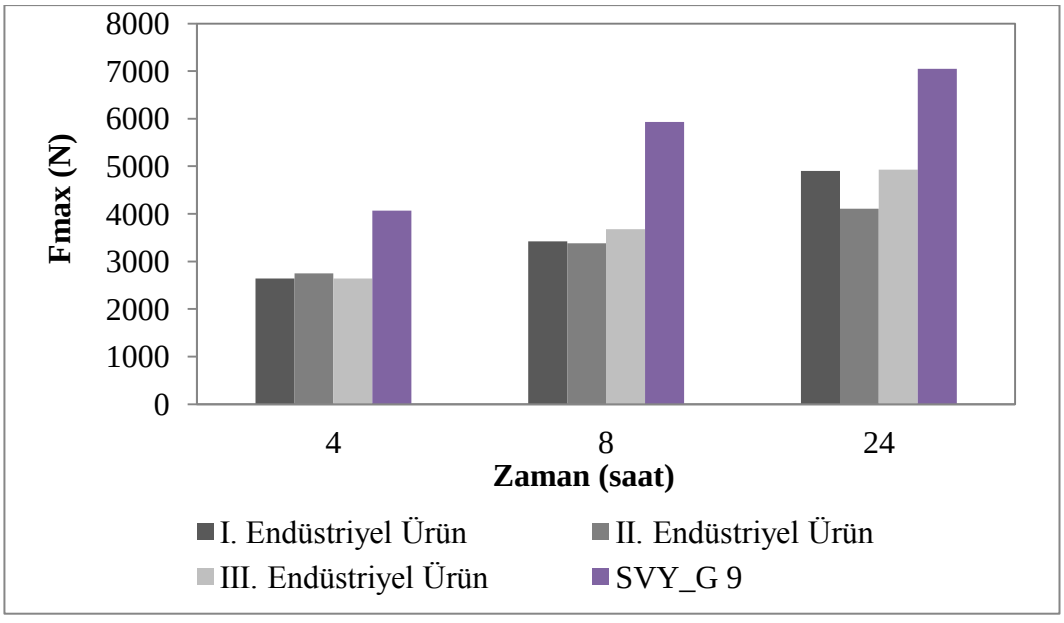
DPTU hızlandırıcılar ile çalışırken en büyük sıkıntılardan biri, kloropren kauçuk hamurunun hazırlanması sırasında millerde hamurun pişme göstermesi olmuştur. Bu durumun önüne geçmek için mil sıcaklığı sürekli kontrol altında tutularak hamurun yanması engellenmiştir. Ancak, DPTU içeren kauçuk hamur karışımları çözücü içerisinde çözündükten sonraki depolama sürelerinde kendiliğinden vulkanize olduğu görülmüştür. Bu nedenle SVY_G 8 içeriğindeki 4,5 phr ZDEC ve 4,5 phr DPTU hızlandırıcılar yerine SVY_G 9'da sadece 9 phr ZDEC kullanılmıştır (EK-18).

Çizelge 8.38'de SVY_G 9'un zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki max kuvvet (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.38. SVY_G 9'un kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	Zaman (Saat)					
	4		8		24	
	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm^2)
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 9	4070	1,357	5930	1,977	7050	2,350

SVY_G 9'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması Şekil 8.35'de verilmiştir.



Şekil 8.35. SVY_G 9'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 9'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.35); 4, 8 ve 24 saat sonunda elde edilen kayma gerilmesi değerlerinin endüstriyel yapıştırıcıların ortalama kayma gerilmesi değerlerinden sırasıyla % 52,3, % 69,8 ve % 51,7 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapıştırıcıların 4, 8 ve 24 saat sonlarındaki kayma gerilmesi değerlerindeki genel artış dikkate alındığında, SVY_G 9 ile en iyi kayma gerilmesi değerlerine ulaşılmıştır (EK-19, EK-20, EK-21).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Geliştirme Reçetesi 10 (SVY_G 10)

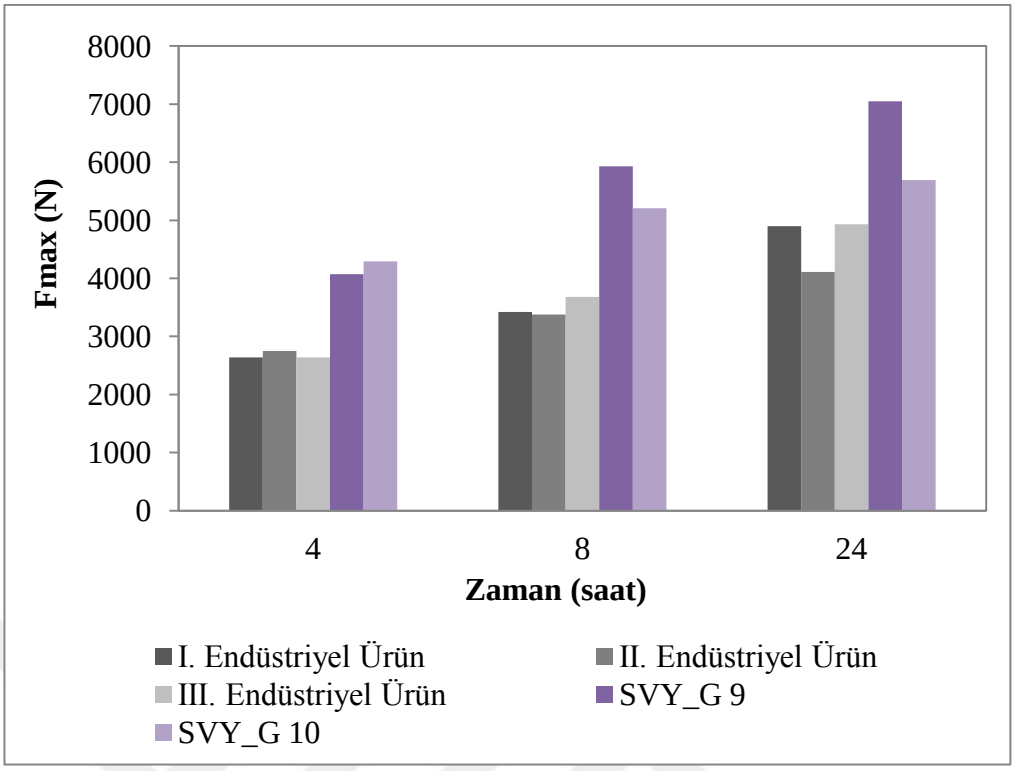
Daha önce yapılan çalışmalarda sadece dolgu olarak silika kullanımının vulkanizasyonu yavaşlattığı ve 4 saat sonunda kayma gerilmesi değerlerini düşürdüğü görülmüştü (Şekil 8.8). Bu nedenle SVY_G 10 ile SVY_G 9'dan farklı olarak silika yerine CeO_2/SiO_2 tanecikleri kullanılmıştır (EK-18).

Çizelge 8.39'da SVY_G 10'un zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.39. SVY_G 10'un kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_G 10	4290	1,430	5210	1,737	5690	1,897

SVY_G 9 ve SVY_G 10'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması Şekil 8.36'da verilmiştir.



Şekil 8.36. SVY_G 9 ve SVY_G 10'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

SVY_G 9 ve SVY_G 10'un zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.36); SVY_G 10 ile 4 saat sonunda daha önceki reçetelere nazaran en iyi kayma gerilmesi değerine (4290 N) ulaşılmış olup (EK-19), endüstriyel yapıştırıcıların ortalama değerinden % 60,5 daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak, SVY_G 10'un 8 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerleri endüstriyel ürünlerden yüksek olsada SVY_G 9'a nazaran daha düşüktür.

8.4. Sertleştirici Türü ve Sertleştirici/Sement Oranının Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Yapışma Özellikleri Üzerine Etkisi

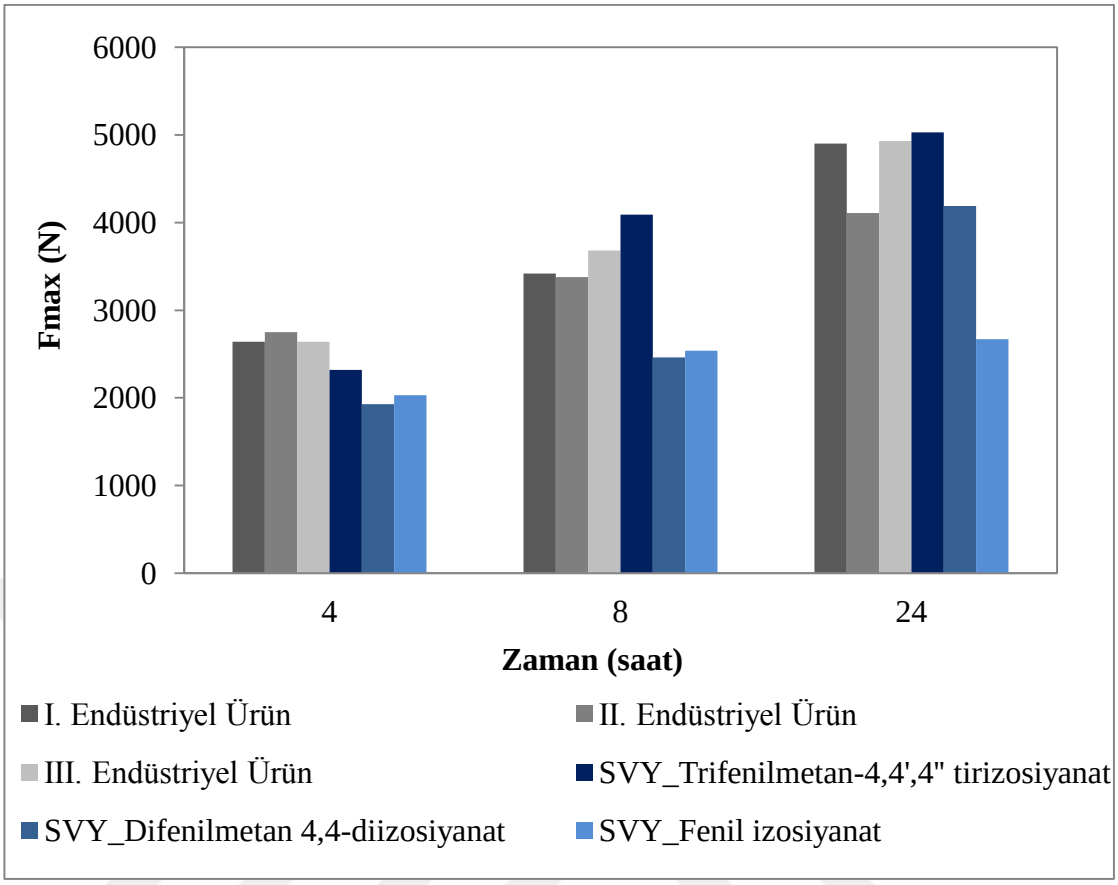
Soğuk vulkanize yapıştırıcıların konveyör bant numunelerine uygulanmasında ikinci komponent olarak 4,4',4''tirizosiyanat, fenil izosiyanat ve difenilmetan 4,4-diizosiyanat (Şekil 7.1) olmak üzere üç farklı sertleştirici kullanılmış ve sertleştirici türünün soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 8.40'da farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.40. Farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_Trifenilmetan-4,4',4" tirizosiyanat	2320	0,773	4090	1,363	5030	1,677
SVY_Difenilmetan 4,4-diizosiyanat	1930	0,643	2460	0,820	4190	1,397
SVY_Fenil izosiyanat	2030	0,677	2540	0,847	2670	0,890

Çizelge 8.37'de farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.37. Farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Farklı sertleştiriciler kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.37); trifenilmetan-4,4',4" tirizosiyanat diğer sertleştiricilere göre daha iyi yapışma sağladığı görülmüştür.

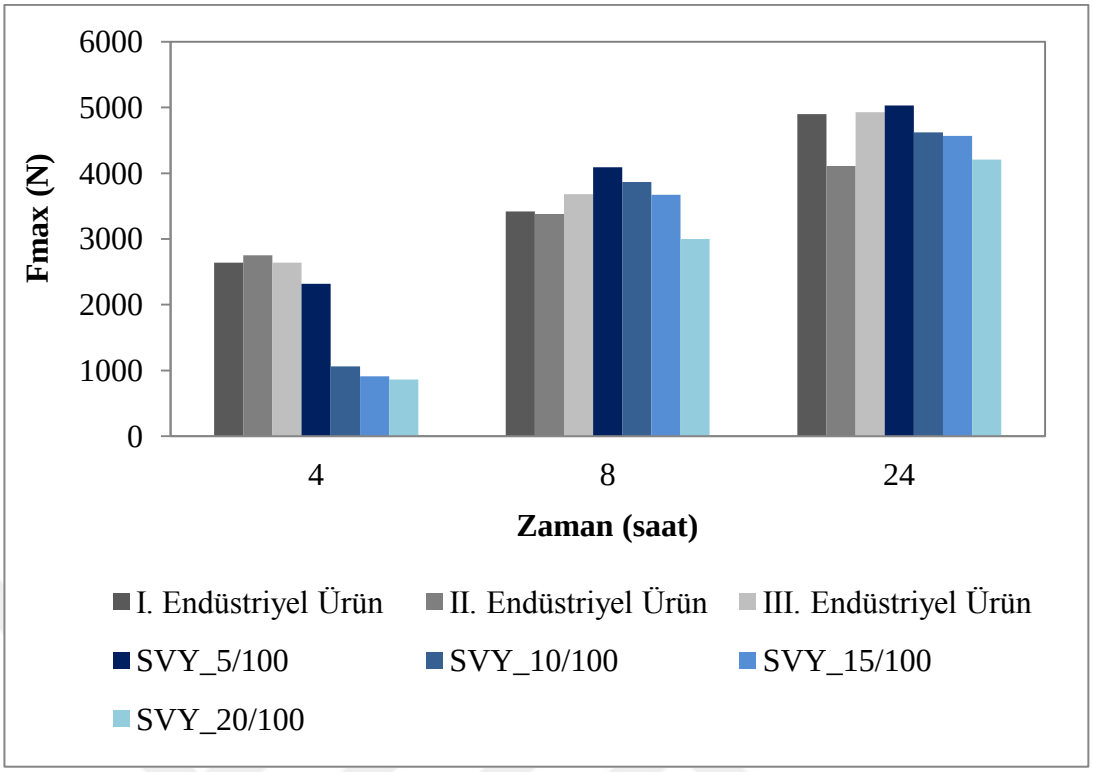
Konveyör bantlara soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulamasında, kullanım öncesi kauçuk hamur karışımını içeren sement ile izosiyanat içerikli sertleştirici belli oranlarda karıştırılmaktadır. Ağırlıkça 100 birim yapıştırıcı çözeltisinde 2,5-8 birim sertleştirici kullanılır. Hatta daha yüksek miktarlarda izosiyanat tavsiye edilmektedir. Hazırlanan bu karışımın kullanma süresi birkaç saat olup çözelti viskozitesi zamanla hızla artmaktadır. Bu nedenle sement ile sertleştirici karışımı sağlandıktan hemen sonra konveyör bantlara uygulanması tavsiye edilir.

Yapıştırıcı uygulamasında sertleştirici/sement oranının konveyör bantların yapışma özelliğine etkisinin belirlenmesi amacıyla, farklı sertleştirici/sement oranlarında (5/100, 10/100, 15/100 ve 20/100) yapıştırıcı karışımları hazırlanarak konveyör bant numunelerine uygulanmıştır. Konveyör bant numunelerinin 25°C ortam sıcaklığında ve 30 kPa basınç altında yapışması sağlanmıştır. 4, 8 ve 24 saat sonunda çekme-kopma test cihazı ile soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri ölçülmüş olup, Çizelge 8.41'de zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.41. Farklı sertleştirici/sement oranları kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
SVY_5/100	2320	0,773	4090	1,363	5030	1,677
SVY_10/100	1060	0,353	3865	1,288	4620	1,540
SVY_15/100	909	0,303	3673	1,224	4570	1,523
SVY_20/100	864	0,288	3000	1,000	4210	1,403

Farklı sertleştirici/sement oranları kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi değerleri Şekil 8.38'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.38. Farklı sertleştirici/sement oranları kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Farklı sertleştirici/sement oranları kullanılarak uygulanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.38); 4, 8 ve 24 saat sonlarında en iyi yapışma özelliği ağırlıkça 100 birim sement ile 5 birim sertleştirici kullanımı ile sağlandığı görülmüştür.

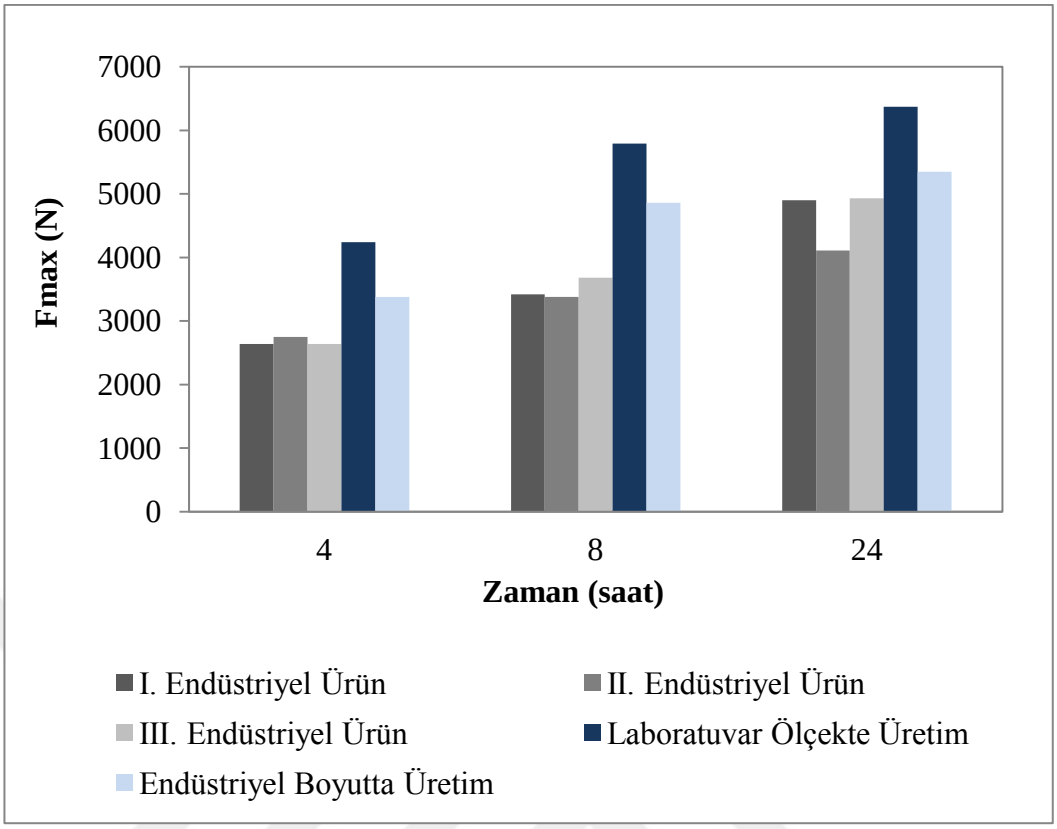
8.5. Endüstriyel Boyutta Üretilen Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Kayma Gerilmesi Değerleri

Laboratuvar ölçekte ve endüstriyel boyutta üretimi gerçekleştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcılar konveyör bant numunelerine uygulanmış ve zamana bağlı kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri belirlenmiştir (Çizelge 8.42).

Çizelge 8.42. Laboratuvar ölçekte ve endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı	**Zaman (Saat)**					
	4		**8**		**24**	
	Fmax (N)	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**	**Fmax (N)**	**Max Gerilme (N/mm^2)**
I. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3420	1,140	4900	1,633
II. Endüstriyel Ürün	2750	0,917	3380	1,127	4110	1,370
III. Endüstriyel Ürün	2640	0,880	3680	1,227	4930	1,643
Laboratuvar Ölçekte Üretim	4240	1,413	5790	1,930	6370	2,123
Endüstriyel Boyutta Üretim	3380	1,127	4860	1,620	5350	1,783

Şekil 8.39'da laboratuvar ölçekte ve endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 8.39. Laboratuvar ölçekte ve endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).

Laboratuvar ölçekte elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerleri endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların değerleri ile karşılaştırıldığında (Şekil 8.39); 4 saat sonundaki ölçümlerde kayma gerilmesi değerlerinin % 20, 8 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerlerinde ise % 16'lık bir azalma gözlenmiştir. Ancak endüstriyel boyutta üretilen soğuk vulkanize yapıştırıcının da laboratuvar ölçekte olduğu gibi ticari ürünlere nazaran çok daha yüksek yapışma özelliği gösterdiği görülmüştür.

8.6. Geliştirilen Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı ile Yapıştırılan Endüstriyel Boyutta Tekstil Konveyör Bantların Yapışma Özelliklerinin Sıcak Pres Yapıştırma ile Karşılaştırılması

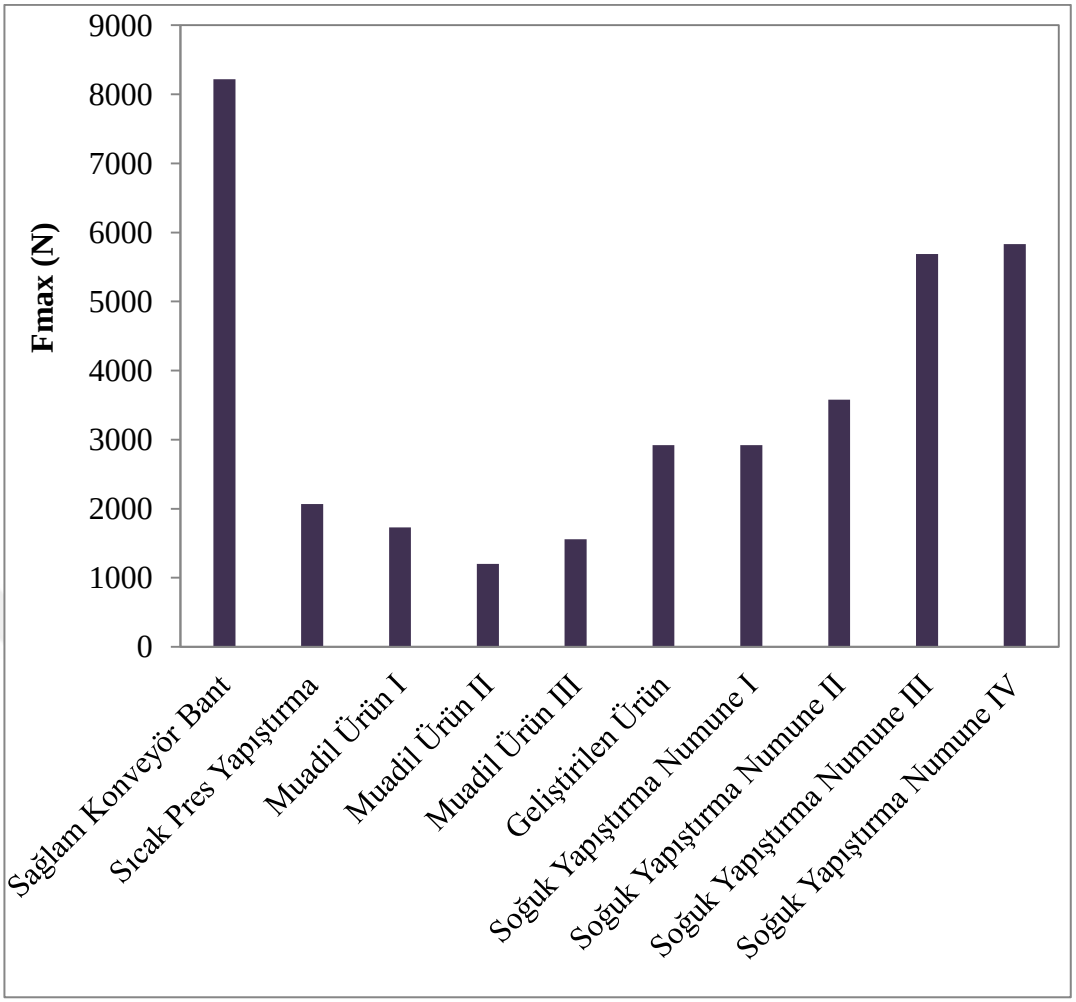
Sağlam bir bandın kopma mukavemetine % 100 denecek olursa bu değer, raptiye ile bağlanan yerde % 35-45'e, soğuk yapıştırma ile bağlanan yerde % 65-75'e ve sıcak pres uygulaması ile bağlanan yerde % 75-80'e düştüğü bilinmektedir. Bantın en

zayıf yerleri bu bağlantı yerleri olup işletme için gerekli olan emniyet katsayısı değerini sağlaması gerekir. Yapılan çalışmada, geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların endüstriyel koşullardaki uygulanabilirliliğinin testi için hasar görmüş konveyör bant hem sıcak presleme metodu hem de soğuk yapıştırma metodu kullanılarak onarılmıştır. Yapıştırılan alanın farklı noktalarından numuneler kesilerek yapışma özellikleri kayma gerilmesi testi ile belirlenmiş olup, Çizelge 8.43'de kayma gerilmesi testindeki Fmax (N) ve max gerilme (N/mm^2) değerleri verilmiştir.

Çizelge 8.43. Soğuk vulkanize yapıştırıcı ve sıcak pres ile yapıştırılan konveyör bantın kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa; t=4 saat).

Yapıştırma Metodu	Fmax (N)	Max Gerilme (N/mm)
Sağlam Konveyör Bant	8220	323,62
Sıcak Pres Yapıştırma	2070	81,50
Soğuk Yapıştırma Numune I	2920	114,96
Soğuk Yapıştırma Numune II	3580	140,94
Soğuk Yapıştırma Numune III	5690	224,02
Soğuk Yapıştırma Numune IV	5830	229,53

Soğuk vulkanize yapıştırıcı ile yapıştırılan konveyör bantın kayma gerilmesi test sonuçlarının sıcak pres ile karşılaştırılması Şekil 8.40'da verilmiştir.



Şekil 8.40. Soğuk vulkanize yapıştırıcı ile yapıştırılan konveyör bantın kayma gerilmesi test sonuçlarının sıcak pres ile karşılaştırılması.

Soğuk vulkanize yapıştırıcı ile yapıştırılan konveyör bantın farklı noktalarından alınıp test edilen kayma gerilmesi değerlerinin ortalaması 4505 N olup bu değer kullanılan sağlam konveyör bant mukavemetinin % 55'ine karşılık gelmektedir.

Hem sıcak pres yapıştırma ile hem de soğuk vulkanize yapıştırıcı ile yapıştırılan konveyör bantların aynı noktalarından test numuneleri alınıp analiz edildiğinde ise, kayma gerilmesi değerleri sıcak pres yapıştırmada 2070 N, soğuk vulkanize yapıştırmada 2920 N olduğu görülmüştür. Bu sonuç, geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcının sıcak pres yapıştırma yerine uygulanabileceğini göstermiştir.

9. TARTIŞMA VE SONUÇ

Piyasada kullanılmakta olan mevcut soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulamasında bazı eksiklikler ve işletmeler için yetersiz görünen özellikler mevcuttur. Bunların başında uygulama süresinin uzunluğu ve düşük mukavemet değerinde yapışma özelliği göstermesi gelmektedir. Yapılan bu tez kapsamındaki çalışmalarda konveyör bant eklemeleri için her ortam koşulunda rahatlıkla kullanılabilecek, hem mevcut ürünlerden daha yüksek mukavemet değeri ve yapışma özelliği gösterecek hem de uygulama süresini kısaltacak ekonomik ve üstün özelliklere sahip yeni bir ürün geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmalarının ilk aşamasında ticari soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulamasında zaman (4, 8, 24 saat), sıcaklık (25, 35 ve 45°C) ve basınç (10, 20 ve 30 kPa) faktörlerinin etkileri belirlenmiş ve belli standartlar oluşturulmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda üç farklı endüstriyel ürün kullanılmış ve her üç yapıştırıcı uygulamasında da zaman, ortam sıcaklığı ve uygulama sonrasında yapıştırma yüzeyine uygulanan basınç artışı ile yapışma özelliğinin arttığı gözlenmiştir.

Çalışmaların ikinci aşamasında ise soğuk vulkanize yapıştırıcı üretim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında; çözücülerin, dolgu maddelerinin, reçinelerin, metal oksitlerin, hızlandırıcıların tür, miktar ve oranlarının etkisi incelenmiştir. Her üretim sonrası elde edilen yapıştırıcılar konveyör bant numunelerine uygulanmış ve kayma gerilmesi testleri ile yapışma özellikleri endüstriyel ürünler ile karşılaştırılmıştır. Bu aşamada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Soğuk vulkanize yapıştırıcıların yapışma özelliğinin kullanılan çözücünün kaynama noktası ve uçuculuğu ile yakından ilişkili olduğu görülmüştür. Kullanılan çözücüler arasında en küçük kaynama noktasına (40,1°C) sahip olan diklorometan kullanımı ile en yüksek kayma gerilmesi değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 8.4).
- Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde; güçlendirici etkiye sahip dolgu maddeleri ile kısmen güçlendirici etkiye sahip dolgu maddeleri birlikte kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda; mermer tozu, midye kabuğu ve tavuk tüyü atıklarının soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde dolgu maddesi olarak

kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, bu atıkların kauçuk hamurunda ucuzlatıcı özelliği olan kalsit yerine kullanılabileceğini göstermiştir (Şekil 8.5 ve Şekil 8.6). Maliyeti olmayan atıkların yapıştırıcı reçetelerinde kullanımı ile daha da ekonomik reçete elde edilebilmiştir. Ayrıca, ülkemiz için ciddi bir atık oluşturan mermer tozunun dolgu maddesi olarak kullanılması atıkların geri kazanımı anlamında da büyük önem taşımaktadır.

- Kauçuk bileşiminde kuvvetlendirici dolgu maddesi olarak silika kullanımında karşılaşılan temel sorun kauçuk matriksi içerisinde silika dağılımının zayıf olmasıdır. Bu sorunu aşmak amacıyla yapılan çalışmada, SiO_2 tanecikleri yüzeyi sol-jel yöntemi kullanılarak ZnO ile kaplanmış ve elde edilen ZnO/SiO_2 tanecikleri kauçuk hamur karışımlarında SiO_2 yerine kullanılmıştır. ZnO/SiO_2 dolgulu soğuk vulkanize yapıştırıcıların, silika dolgulu yapıştırıcılara nazaran 4 ve 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerleri sırasıyla % 70,5 ve % 6,6 oranında artış göstermiştir (Şekil 8.13).
- Soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde reçine etkisinin belirlenmesi amacıyla, fenolik reçinelerden SP 1045 kullanılmış olup, elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların ilk 4 saat sonunda kayma gerilmesi değerleri reçine içermeyen soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinden daha düşük çıkmıştır (Şekil 8.20). Bu sonuç kullanılan SP 1045 reçinesinin oda sıcaklığında vulkanizasyonu yavaşlattığını göstermektedir.
- Metal oksit tür ve oranlarının etkisi incelendiğinde; 3,5 MgO/3,5 PbO/3 ZnO ve 1,5 MgO/1,5 PbO/7 ZnO metal oksit oranlarında hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerinin en yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür (Şekil 8.24).
- Kauçuk hamur karışımlarında MBT, TMTD, ZDEC, ZIX ve ZDEC olmak üzere beş farklı tür hızlandırıcı kullanılmıştır (Çizelge 8.24). Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları karşılaştırıldığında (Şekil 8.25), DPTU hızlandırıcısının diğer hızlandırıcılara nazaran vulkanizasyonu hızlandırmada çok daha etkin olduğu görülmüştür. Ancak DPTU ile hazırlanan yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi değerleri diğer hızlandırıcılara nazaran az artış göstermiştir.

- Kauçuk hamurlarında kürleyici ajan artışı olmadan sadece hızlandırıcı miktarının artışının soğuk vulkanize yapıştırıcıların kayma gerilmesi değerlerini arttırmada etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 8.26). Bu nedenle yapılan sonraki çalışmalarda; kloropren hamur içeriğindeki hızlandırıcı miktarı ile birlikte ZnO miktarı arttırılmış ve kayma gerilmesi değerlerinde daha iyi sonuçlara ulaşılmıştır (Şekil 8.27).

Çalışmanın son aşamasında ise ikinci aşamada elde edilen veriler doğrultusunda soğuk vulkanize yapıştırıcı reçetelerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4 saat sonunda kayma gerilmesi değerleri endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında (EK-19); SVY_G 10 ile daha önceki reçetelere nazaran en iyi kayma gerilmesi değerine (4290 N) ulaşılmıştır. Bu değer, endüstriyel yapıştırıcıların 4 saat sonundaki ortalama değerinden % 60,5 daha yüksektir. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 8 ve 24 saat sonunda kayma gerilmesi değerleri endüstriyel ürünler ile karşılaştırıldığında ise (EK-20, EK-21); en yüksek kayma gerilmesi değerlerine 8 saat sonunda SVY_G 9, 24 saat sonunda SVY_G 3 ile ulaşılmıştır. 8 saat sonunda SVY_G 9'nin kayma gerilmesi değeri (5930) endüstriyel yapıştırıcıların 8 saat sonundaki ortalama değerinden % 69,8, 24 saat sonunda SVY_G 3'ün kayma gerilmesi değeri (7220) ise endüstriyel yapıştırıcıların 24 saat sonundaki ortalama değerinden % 55,4 daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak yapıştırıcıların 4, 8 ve 24 saat sonlarındaki kayma gerilmesi değerlerindeki genel artış dikkate alındığında ise, SVY_G 9 ile en iyi kayma gerilmesi değerlerine ulaşılmıştır (EK-19, EK-20, EK-21). SVY_G 9'un 4, 8 ve 24 saat sonunda kayma gerilmesi değerlerinin endüstriyel yapıştırıcıların ortalama kayma gerilmesi değerlerinden sırasıyla % 52,3, % 69,8 ve % 51,7 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür.

Piyasada mevcut olan soğuk vulkanize yapıştırıcıların kullanım talimatlarında; yapıştırma sürecinden sonra ekleme yapılan bandın işletmeye minimum 4 saat sonunda alınabileceği, ancak maksimum yapışma veriminin 24 saat sonunda elde edildiği belirtilmektedir. Endüstriyel ürünler ile gerçekleştirilen yapıştırma işleminin 24 saat sonunda elde edilen yapışma mukavemet değerine; geliştirilen ürünler ile 4-8 saatler arasında ulaşılması, işletmeler için son derece kritik öneme sahip olan yapışma süresinin geliştirilen ürünler ile kısaltıldığını göstermektedir. Özellikle termik santraller,

maden ocakları ve liman işletmelerinde kullanılan bu soğuk vulkanize yapıştırıcıların uygulama sürelerinin kısaltılması işletmelerin sürekliliği bakımından büyük önem arz etmektedir.

Ticari soğuk vulkanize yapıştırıcıların çoğunda çözücü olarak kanserojen etkisi olan trikloretilen kullanılmaktadır. Tez kapsamında geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcı üretiminde ise çözücü olarak kesinlenmiş kanserojen içeriği olmayan diklorometan kullanılması insan sağlığını tehdit etmeyecek yapıştırıcı ürünün geliştirilmesini sağlamıştır.

Geliştirilen yapıştırıcı ürünün endüstriyel koşullarda konveyör bant yapıştırma ve ekleme işlemlerinde uygulanabilirliğinin test edilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda; soğuk vulkanize yapıştırıcının en sağlam sonuç vermesi nedeniyle tercih edilen sıcak pres koşullarındaki yapışma özelliklerini sağladığı görülmüştür (Şekil 8.40). Günümüzde soğuk vulkanize yapıştırıcılar, konveyör bant eklemelerinin yanı sıra tamburların lastik kaplamasında, tankların, bunkerlerin iç yüzeylerini lastikle kaplanmasında, lastik yer döşemelerinin yapıştırılmasında da (tahta, beton, metal yüzeyler) büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen soğuk vulkanize yapıştırıcı ticari ürün haline dönüştürüldüğünde; otomobil, hortum, lastik ve vb. kauçuk kullanılan birçok sektörde kullanılabilme özelliğine sahip olacaktır.

KAYNAKLAR

Abu-Abdeen, M. and Elamer, I. "Mechanical and swelling properties of thermoplastic elastomer blends", ***Materials & Design***, 31(2): 808-815 (2010).

Ahmed, K., Raza, N. Z., Shirin, K. and Mahmood, K., "Physico-Mechanical Studies of Natural Rubber/Carbon Black Vulcanizates Containing Reclaim Rubber", *Journal* ***of the Chemical Society of Pakistan***, 34(3): 550-556 (2012).

Ahmed, K., Nizami, S.S. and Riza, N. Z.,"Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/Silica and marble sludge/rice husk derived silica", ***Journal of Advanced Research***, 5: 165-173 (2014).

Ahmed, K., "An investigation on chloroprene-compatibilized acrylonitrile butadiene rubber/high density polyethylene blends", ***Journal of Advanced Research***, 6: 811-817 (2015).

Akpinar Borazan, A. and Gokdai, D., "Polymer Composites Reinforced With Waste Marble Dust And Fibers From Chicken Feathers As An Alternative Material", ***Fresenius Environmental Bulletin***, 26(3): 2095-2103 (2017).

Aprem, A.S., Jose, S., Thomas, S., Barkoula, N.M. and Kocsis, J.K., "Influence of hygrothermally degraded polyester-urethane on physical and mechanical properties of chloroprene rubber", ***European Polymer Journal***, 39: 69-76 (2003).

Arlite Co. Ltd., Structure Conveyor Belt, 2017, http://www.arlite.dn.ua/en/belt (Erişim tarihi: 19.06.2017).

ASTM D1646:2015. Standard Test Methods for Rubber- Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer). West Conshohocken, Pennsylvania, United States.

ASTM D297:2015. Standard Test Methods for Rubber Products—Chemical Analysis. West Conshohocken, Pennsylvania, United States.

Bidkar, S.H., Patil, A.G., Kapadi, U.R. and Hundiwale, D.G., "Evaluation of fly ash filled chloroprene elastomer composites", ***Indian Journal of Engineering & Materials Sciences***, 12: 351-355 (2005).

Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, *Kimya Sektörü Raporu*, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi, 2014.

Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş., Ürün Kataloğu, 2014, http://www.billas.com.tr/konveyor/katalog/billas-konveyor/#1 (Erişim tarihi: 22.06.2017).

Chandrasekaran, V. C., "Essential Rubber Formulary: Formulas for Practitioners", ***William Andrew***, USA (2007).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Cheng, S., Lau, K. T., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P. M. and Yin, Y. (2009). "Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites", ***Composites Part B: Engineering***, 40(7): 650-654 (2009).

Chokanandsombat, Y. and Sirisinha, C., "MgO and ZnO as reinforcing fillers in cured polychloroprene rubber", ***Journal of Applied Polymer Science***, 128(4): 2533-2540 (2013).

Chou, C. S., Liu, C. L. and Tseng, C. S. "Optimum conditions for field vulcanizing a fabric conveyor belt with a better capability of elongation", ***Materials & Design***, 34: 279-284 (2012).

Chou, C.-S., Liu, C.-L. and Chuang, W.-C., "Optimum conditions for vulcanizing a fabric conveyor belt with better adhesive strength and less abrasion", ***Materials and Design***, 44: 172-8 (2013).

Ciesielski, A., "An Introduction to Rubber Technology", ***Smithers Rapra Publishing***, United Kingdom (1999).

Ciullo, P. A. and Hewitt, N. "The Rubber Formulary", ***William Andrew Publishing***, New York (1999).

Coran, A. Y. "Vulcanization", The Science and Technology of Rubber, Erman, B., Mark, J. E. and Roland, C. M., ***Academic Press***, USA, 339-385 (2013).

Dick, J. S., "Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance", Carl ***Hanser Verlag***, Munich (2014).

Dolan, T. and Gibson, J. Method for splicing a belt. U.S. Patent, No: 09/809,601(2001).

Domčeková, S., Ondrušová, D., Mičicová, Z., Pajtášová, M., Moravčík, R. and Buňová, L., "Effect of Modified Alternative Filler on the Properties of Rubber Compounds", ***Procedia Engineering***, 136: 245-250 (2016).

D. S. Brown Company, "Drainage Trough Splice Vulcanization Methods", Technical Report, Ohio (2012).

El-Tantawy, F. and Dishovsky, N., "Novel V-shaped negative temperature coefficient of conductivity thermistors and electromagnetic interference shielding effectiveness from butyl rubber–loaded boron carbide ceramic composites", ***Journal of Applied Polymer Science***, 91(5): 2756-2770 (2004).

Essential Chemical Industry, Buta-1,3-diene, 2017, http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/buta-13-diene.html (Erişim tarihi: 01.07.2017).

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bor Oksit Ürün Kataloğu, 2017, http://www.etimaden.gov.tr/files/files/document/bor-oksit.pdf (Erişim tarihi: 23.06.2017).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Ferreira, M., Mendonça, R. J., Coutinho-Netto, J. and Mulato, M. "Angiogenic properties of natural rubber latex biomembranes and the serum fraction of Hevea brasiliensis", ***Brazilian Journal of Physics***, 39(3): 564-569 (2009).

Flexco, Get The Facts About Conveyor Belt Splicing Techniques, 2015, www.flexco.com/filebase/en/log/File3693 (Erişim tarihi: 29.09.2015).

Gent, A. N., "Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components", ***Hanser Publications***, Munich (2012).

Girish, N., Niju, S. P., Begum, K. M. M. S. and Anantharaman, N. "Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil", ***Fuel***, 111: 653-658 (2013).

Gwaily, S. E., Badawy, M. M., Hassan, H. H. and Madani, M., "Influence of thermal aging on crosslinking density of boron carbide/natural rubber composites", ***Polymer Testing***, 22(1): 3-7 (2003).

Hardygora, M., Bajda, M. and Blazej, R. "Laboratory Testing of Conveyor Textile Belt Joints Used in Underground Mines", ***Mining Science***, 22: 161-169 (2015).

Herbert, H. (1962). Method of Cold Repairing Rubber Belts Especially Rubber Conveyor Belts. U.S. Patent, No: 3,016,319.

Hu, S., Wang, Y., and Han, H., "Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production", ***Biomass and Bioenergy***, 35 (8): 3627-3635 (2011).

International Agency for Research on Cancer, Agents classified by the IARC monographs, 2012, http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php (Erişim tarihi: 06.08.2017).

Ishiaku, U. S., Chong, C. S. and Ismail, H., "Cure characteristics and vulcanizate properties of a natural rubber compound extended with convoluted rubber powder", ***Polymer Testing***, 19: 507-521 (2000).

Ismail, H., Shaari, S.M. and Othman, N., "The effect of chitosan loading on the curing characteristics, mechanical and morphological properties of chitosan-filled natural rubber (NR), epoxidised natural rubber (ENR) and styrene-butadiene rubber (SBR) compounds", ***Polymer Testing***, 30: 784-790 (2011).

Kapgate, B.P. and Das, C. "Reinforcing efficiency and compatibilizing effect of sol–gel derived in situ silica for natural rubber/chloroprene rubber blends", ***Royal Society of Chemistry***, 4: 58816-58825 (2014).

Katueangngan, K., Tulyapitak, T., Saetung, A., Soontaranon, S. and Nithi-uthai, N. "Renewable Interfacial Modifier for Silica Filled Natural Rubber Compound", ***Procedia Chemistry***, 19: 447-454 (2016).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Kaya, F., "Ana Hatları ile Yapıştırıcılar", ***Birsen Yayınevi***, İstanbul (2004).

Kumnuantip, C. and Sombatsompop, N., "Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends", ***Materials Letters***, 57(21): 3167-3174 (2003).

Klyuchnikov, O.R., Deberdeev, R.Y. and Berlin, A.A., "Vulcanization of Unsaturated Rubbers with Mononitrosoarenes", ***Doklady Physical Chemistry***, 398:199-202 (2004).

Landrock, A. H. and Ebnesajjad, S., "Adhesives Technology Handbook" ***William Andrew,*** USA (2008).

Lertwattanaruk, P., Makul, N. and Siripattarapravat, C., "Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering", ***Journal of Environmental Management***, 111: 133-141 (2012).

Lu, J., Lu, Z., Li, X., Xu, H. and Li, X., "Recycling of shell wastes into nanosized calcium carbonate powders with different phase compositions", ***Journal of Cleaner Production***, 92: 223-229 (2015).

Maeda, I. and Aoshima, M. (1981). Process for Vulcanizing Rubber at a Low Temperature. US Patent, No: 4,248,987.

Massoubre, J. M. (1969). Cold Self-Vulcanizing Rubber Compositions. US Patent, No: 3,477,968.

Mazurkiewicz, D., "Analysis of the ageing impact on the strength of the adhesive sealed joints of conveyor belts", ***Journal of Materials Processing Technology***, 208(1): 477-485 (2008).

Mazurkiewicz, D. "A knowledge base of the functional properties of the conveyor belt adhesive joint for FEM simulation of its stress and strain state", ***Journal of Adhesion Science and Technology***, 26 (10-11): 1429-1442 (2012).

Mazurkiewicz, D., "A knowledge base of the functional properties of the conveyor belt adhesive joint for FEM simulation of its stress and strain state", ***Journal of Adhesion Science and Technology***, 26 (10-11): 1429-1442 (2012).

Moresco, S., Giovanela, M., Carli, L. N. and Crespo, J. S., "Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant", ***Journal of Cleaner Production***, 117: 199-206 (2016).

Nabil, H., Ismail, H. and Azura, A.R., "Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–dienemonomer blends", ***Materials and Design***, 53: 651-661 (2014).

Ngamsurat, S., Boonkerd, K., Leela-adisorn, U. and Potiyaraj, P. "Curing characteristics of natural rubber filled with gypsum", ***Energy Procedia***, 9: 452-458 (2011).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Ooi, Z. X., Ismail, H. and Bakar, A. A., "Optimisation of oil palm ash as reinforcement in natural rubber vulcanisation: A comparison between silica and carbon black fillers", ***Polymer Testing***, 32(4): 625-630 (2013).

Özdemir, T., Güngör, A. and Reyhancan, İ. A., "Flexible neutron shielding composite material of EPDM rubber with boron trioxide: Mechanical, thermal investigations and neutron shielding tests", ***Radiation Physics and Chemistry***, 131: 7-12 (2017).

Özer Konveyör Band Sanayii ve Ticaret A.Ş., Ürün Kataloğu, 2013, http://www.ozerband.com/site/katalog/ (Erişim tarihi: 25.04.2015).

Öztürk, E., "Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, ***Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Sakarya (2008).

Palaty, S. and Joseph, R., "Xanthate Accelerators for Low Temperature Curing of Natural Rubber", ***Journal of Applied Polymer Science***, 78: 1769-1775 (2000).

Poompradub, S., Ikeda, Y., Kokubo, Y. and Shiono, T., "Cuttlebone as reinforcing filler for natural rubber", ***European Polymer Journal***, 44(12): 4157-4164 (2008).

Ramezani-Dakhel, H. and Heshmati, V., "Clamshell powder as precursor of bionanofiller in polymeric matrixes", ***Plastics, Rubber and Composites***, 42(1): 11-18 (2013).

Rattanaplome, T., Pornprasit P. and Chantaramee, N., "The Potential of Perlite as an Odour-Adsorbing Fillers in Natural Rubber Vulcanizates", ***Macromolecular Symposia***, 354: 197-206 (2015).

Rodgers, B. and W. Waddell "The Science of Rubber Compounding", The Science and Technology of Rubber, Erman, B., Mark, J. E. and Roland, C. M., ***Academic Press***, USA, 417-471 (2013).

Roy, K., Alam, M. N., Mandal, S. K. and Debnath, S. C., "Silica-coated nano calcium carbonate reinforced polychloroprene rubber nanocomposites: influence of silica coating on cure, mechanical and thermal properties", ***Journal of Nanostructure in Chemistry***, 6(1): 15-24 (2016).

Rudenko, Y.K., Keybal, N.A., Bondarenko, S.N. and Kablov, V.F., "Modification of gluing compositions around polychloprene with fibrous fillers", ***Polymer Science Series D***, 5: 155-156 (2012).

Rudenko, K.Y., Keibal, N.A., Bondarenko, S.N. and Kablov, V.F., "The effect of modified fibrous fillers on the adhesive properties of polychloroprene-based adhesive compositions", ***Polymer Science Series D***, 6: 140-142 (2013).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Sabura Begum, P.M., "Studies on the use of nano zinc oxide and modified silica in NR, CR and SBR", Department of Applied Chemistry Cochin University of Science and Technology, Kochi (2009).

Sabzekar, M., Chenar, M. P., Mortazavi, S. M., Kariminejad, M., Asadi, S. and Zohuri, G., "Influence of process variables on chemical devulcanization of sulfur-cured natural rubber", ***Polymer Degradation and Stability***, 118: 88-95 (2015).

Saçak, M., "Polimer Teknolojisi", ***Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.***, Ankara 2012.

Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., Hatthapanit, K., "Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings", ***European Polymer Journal***, 43(1): 185-193 (2007).

Sakdapipanich, J. T. and Rojruthai, P., "Natural Rubber: Biosynthesis, structure, properties and application", Natural Rubber Materials, ***The Royal Society of Chemistry***, Cambridge 28-52 (2013).

Saritha, A., Kuruvilla, J. and Sabu, T., "Design, development and testing of rubber nanocomposites", Trends in Composite Materials and their Design, Taha, M. A., El-Sabbagh, A. M. and Taha, I. M., ***Trans Tech Publications***, 61-93 (2010).

Savran, H. Ö., "Elastomer Teknolojisi I", ***Kauçuk Derneği Yayınları***, İstanbul (2001).

Savran, H. Ö., "Elastomer Teknolojisi II", ***Kauçuk Derneği Yayınları***, İstanbul (2002).

Schenectady International Inc., Phenolic Resins for Curing Elastomers, 2003, http://www.siigroup.com/document_library/Phenolic%20Resins%20for%20Curing%20Elastomers%20Nov%202003.pdf (Erişim tarihi: 07.12.2016).

Siriwong, C., Sae-Oui, P. and Sirisinha, C. "Comparison of coupling effectiveness among amino-, chloro-, and mercapto silanes in chloroprene rubber", ***Polymer Testing***, 38: 64-72 (2014).

Skeist, I., "Handbook of Adhesives", ***Van Nostrand Reinhold Compony***, New York, 1977.

Solov'ev, M. E., Kostrykina, G. I., Zuev, A. A. and Pavlova, K. A., "The effect of thermal oxidation on the adhesion properties of chloroprene rubber", ***International Polymer Science and Technology***, 42(3): 35-38 (2015).

Susanna, A., Armelao, L., Callone, E., Dire, S., D'Arienzo, M., Di Credico, B., Giannini, L., Hanel, T., Morazzoni, F. and Scotti, R., "ZnO nanoparticles anchored to silica filler. A curing accelerator for isoprene rubber composites", ***Chemical Engineering Journal***, 275: 245-252 (2015).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Susanna, A., D'Arienzo, M., Di Credico, B., Giannini, L., Hanel, T., Grandori, R., Morazzoni, F., Mostoni, S., Santambrogio, C. and Scotti, R., "Catalytic effect of ZnO anchored silica nanoparticles on rubber vulcanization and cross-link formation", ***European Polymer Journal***, 93: 63-74 (2017).

Surya, I. and Ismail, H., "The effect of the addition of alkanolamide on properties of carbon black-filled natural rubber (SMR-L) compounds cured using various curing systems", ***Polymer Testing***, 50: 276-282 (2016).

Tan, H. and Isayev, A. I., "Comparative study of silica-, nanoclay-and carbon black-filled EPDM rubbers", ***Journal of Applied Polymer Science***, 109(2): 767-774 (2008).

Taşper Perlit San ve Tic. Ltd. Şti., Genleşmiş Perlitin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri, 2009, http://www.tasper.com.tr/genper_fiziksel_kimyasal.html (Erişim tarihi: 03.03.2016).

Tchalla, S. T., Le Gac, P. Y., Maurin, R., Créac'hcadec, R. "Polychloroprene behaviour in a marine environment: Role of silica fillers", ***Polymer Degradation and Stability***, 139: 28-37 (2017).

TEMA Lastik Endüstri T.A.Ş., Tekstil Katlı Konveyör Bantlar İçin Soğuk Sistem Bant Ekleme Kılavuzu, (2015).

Türk İstatistik Kurumu, Dış Ticaret İstatistikleri, 2017, https://biruni.tuik.gov.tr/disticaretapp/menu.zul (Erişim tarihi: 15.06.2017).

Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, İhracat Genel Müdürlüğü, Kimya Ürünleri ve Özel İhracat Daire Başkanlığı, Kimya Sektörü Raporu, 2016, http://www.ekonomi.gov.tr/portal/content/conn/UCM/path/Contribution%20Folders/web/%C4%B0hracat/Sekt%C3%B6rler/Sanayi%20ve%20Hizmetler/kimya.pdf (Erişim tarihi: 15.06.2017).

Twiss, D. F., Neale, A. E. T. and Wilson, J. A. (1935). Cold Vulcanization of Rubber. US Patent, No: 2,002,067.

Tyumeneva, T. Y. and Lukina, N. F. "VKR-95 Cold-Setting Adhesive with Enhanced Strength", Polymer Science Series D, 3(2):114-116 (2010).

White, J., De, S. K. and Naskar, K., "Rubber Technologist's Handbook", ***Smithers Rapra Publishing***, United Kingdom (2009).

Winkelmann, H. A. and Moffett, E. W. (1938). Vulcanizing Adhesive Composition. U.S. Patent, No: 2,139,992.

Wu, J., Xing, W., Huang, G., Li, H., Tang, M., Wu, S. and Liu, Y., "Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites", ***Polymer***, 54: 3314-3323 (2013).

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

Ye, L. and Zhang, Y. "In-situ Polymerized Phenolic Resin for Reinforcement of Chloroprene and Ethylene–Propylene Rubber Vulcanizates", ***Journal of Applied Polymer Science***, 111(3): 1177-1184 (2009).

Zaikov, G. E., Klyuchnikov, O. R., Makarov, T. V., & Deberdeev, R. Y., "Specific Features of Vulcanization of Unsaturated Rubbers with Polymeric *p*-Dinitrosobenzene", ***Russian Journal of Applied Chemistry***, 77: 1708-1710 (2004).

Zhang, K., Shen, H. F., Zhang, X. Y., Lan, R. H. and Chen, H. Q., "Preparation and properties of a waterborne contact adhesive based on polychloroprene latex and styrene-acrylate emulsion blend", ***Journal of Adhesion Science and Technology***, 23(1): 163-175 (2009).

Zhang, F., Lusheng, Liao, L., Wang, Y., Wang, Y., Huang, H., Li, P., Peng, Z. And Zeng, R., "Reinforcement of natural rubber latex with silica modified by cerium oxide: preparation and properties", ***Journal of Rare Earths***, 34(2): 221-226 (2016).

Zheleva, D., "Mechanisms of Interaction Between the Components in Adhesive Compositions Based on Chloroprene Rubber", ***Journal of Chemical Technology and Metallurgy***, 48: 535-542 (2013).

Zheleva, D. I. and Samichkov, V. I. "Investigation of Rheological Behavior of Modified Polychloroprene Adhesive Compositions", ***Revista de Pielarie Incaltaminte***, 14 (4): 227-242 (2014).

EKLER

EK-1. Kalsit, mermer tozu ve midye kabuğu dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_Kalsit**	**SVY_Mermer Tozu**	**SVY_Midye Kabuğu**
Kloropren Kauçuk	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9
Kalsit	6	-	-
Mermer Tozu	-	6	-
Midye Kabuğu	-	-	6
Karbon Siyahı	1	1	1
Çinko Oksit	3	3	3
Magnezyum Oksit	7	7	7
Hızlandırıcı (ZDEC)	3,5	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**	**129,5**

EK-2. Kalsit ve tavuk tüyü dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_Kalsit**	**SVY_Tavuk Tüyü**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	9	9
Kalsit	6	-
Tavuk Tüyü	-	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı (ZDEC)	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**

EK-3. Kalsit ve genleşmiş perlit dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_Kalsit**	**SVY_Genleşmiş Perlit**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	9	9
Kalsit	6	-
Genleşmiş Perlit	-	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı (ZDEC)	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**

EK-4. Farklı miktarlarda silika dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_15 SiO_2**	**SVY_9 SiO_2/6 MT**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	15	9
Mermer Tozu	-	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı (ZDEC)	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**

EK-5. Silika, silika-talk ve silika-karbon siyahı dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_Silika**	**SVY_ Silika_Talk**	**SVY_Silika_Karbon Siyahı**
Kloropren Kauçuk	100	100	100
Silisyum Dioksit	15	9	9
Talk	-	6	-
Karbon Siyahı (N330)	-	-	6
Karbon Siyahı	1	1	1
Çinko Oksit	3	3	3
Magnezyum Oksit	7	7	7
Hızlandırıcı (ZDEC)	3,5	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**	**129,5**

EK-6. SiO_2 ve ZnO/SiO_2 dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_SiO_2**	**SVY_ ZnO/SiO_2**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	9	-
ZnO/SiO_2 Tanecikleri	-	9
Mermer Tozu	6	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**

EK-7. SiO_2 ve CeO_2/SiO_2 dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_SiO_2**	**SVY_CeO_2/SiO_2**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	9	-
CeO_2/SiO_2	-	9
Mermer Tozu	6	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**

EK-8. SiO_2 ve B_2O_3 dolgulu kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_SiO_2**	**SVY_SiO_2_B_2O_3**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	15	9
Bor Oksit	-	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**

EK-9. Reçineli ve reçinesiz kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_Reçinesiz**	**SVY_SP 1045**
Kloropren Kauçuk	100	100
Silisyum Dioksit	9	9
Mermer Tozu	6	6
Karbon Siyahı	1	1
Çinko Oksit	3	3
Magnezyum Oksit	7	7
Hızlandırıcı	3,5	3,5
Reçine (SP-1045)	-	9
TOPLAM	**129,5**	**138,5**

EK-10. Farklı MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_7 MgO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_5 MgO/5 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_3 MgO/7 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_7 MgO/3 ZnO (15 SiO_2)**	**SVY_5 MgO/5 ZnO (15 SiO_2)**	**SVY_3 MgO/7 ZnO (15 SiO_2)**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	15	15	15
Mermer Tozu	6	6	6	-	-	-
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1
Çinko Oksit	3	5	7	3	5	7
Magnezyum Oksit	7	5	3	7	5	3
Hızlandırıcı	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**

EK-11. Farklı PbO/MgO/ZnO oranlarında hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_7 MgO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_7 PbO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_3.5 MgO/3.5 PbO/3 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_1.5 MgO/1.5 PbO/7 ZnO (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_7 MgO/3 ZnO (15 SiO_2)**	**SVY_7 PbO/3 ZnO (15 SiO_2)**	**SVY_3.5 MgO/3.5 PbO/3 ZnO (15 SiO_2)**	**SVY_1.5 MgO/1.5 PbO/7 ZnO (15 SiO_2)**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	9	15	15	15	15
Mermer Tozu	6	6	6	6	-	-	-	-
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1	1	1
Çinko Oksit	3	3	3	7	3	3	3	7
Magnezyum Oksit	7	-	3,5	1,5	7	-	3,5	1,5
Kurşun Oksit	-	7	3,5	1,5	-	7	3,5	1,5
Hızlandırıcı	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**

EK-12. Farklı hızlandırıcılar ile hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri**.**

Hammadde	**SVY_MBT (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_TMTD (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_ZIX (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_DPTU (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_MBT (15 SiO_2)**	**SVY_TMTD (15 SiO_2)**	**SVY_ZDEC (15 SiO_2)**	**SVY_ZIX (15 SiO_2)**	**SVY_DPTU (15 SiO_2)**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	9	9	15	15	15	15	15
Mermer Tozu	6	6	6	6	6	-	-	-	-	-
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Çinko Oksit	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Magnezyum Oksit	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
MBT	3,5	-	-	-	-	3,5	-	-	-	-
TMTD	-	3,5	-	-	-	-	3,5	-	-	-
ZDEC	-	-	3,5	-	-	-	-	3,5	-	-
ZIX	-	-	-	3,5	-	-	-	-	3,5	-
DPTU	-	-	-	-	3,5	-	-	-	-	3,5
TOPLAM	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**

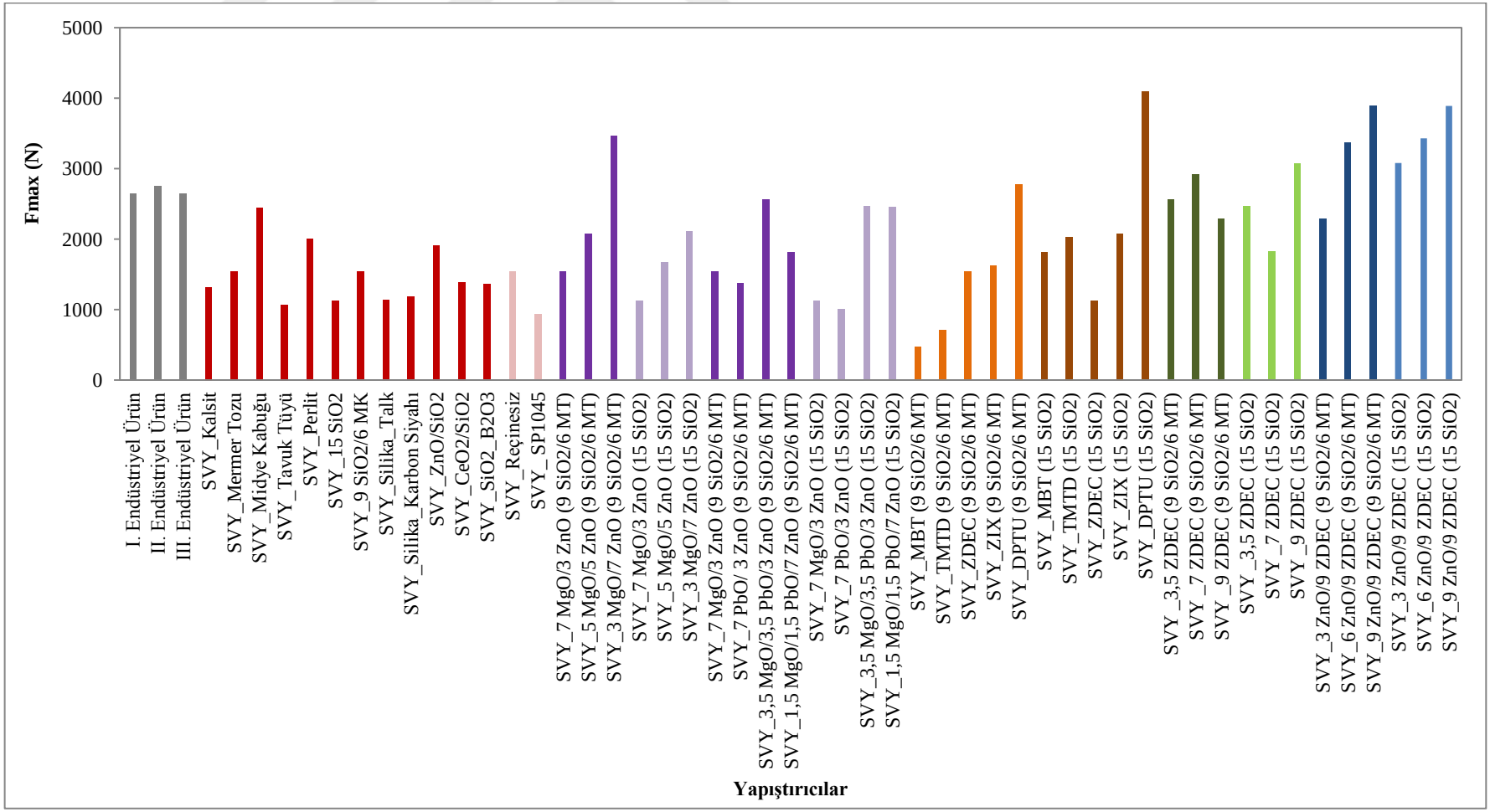
EK-13. Farklı miktarda hızlandırıcı ile hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_3,5 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY _7 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY _9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_3,5 ZDEC (15 SiO_2)**	**SVY _7 ZDEC (15 SiO_2)**	**SVY _9 ZDEC (15 SiO_2)**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	15	15	15
Mermer Tozu	6	6	6	-	-	-
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1
Çinko Oksit	3	3	3	3	3	3
Magnezyum Oksit	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Kurşun Oksit	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Hızlandırıcı (ZDEC)	3,5	7	9	3,5	7	9
TOPLAM	**129,5**	**133**	**135**	**129,5**	**133**	**135**

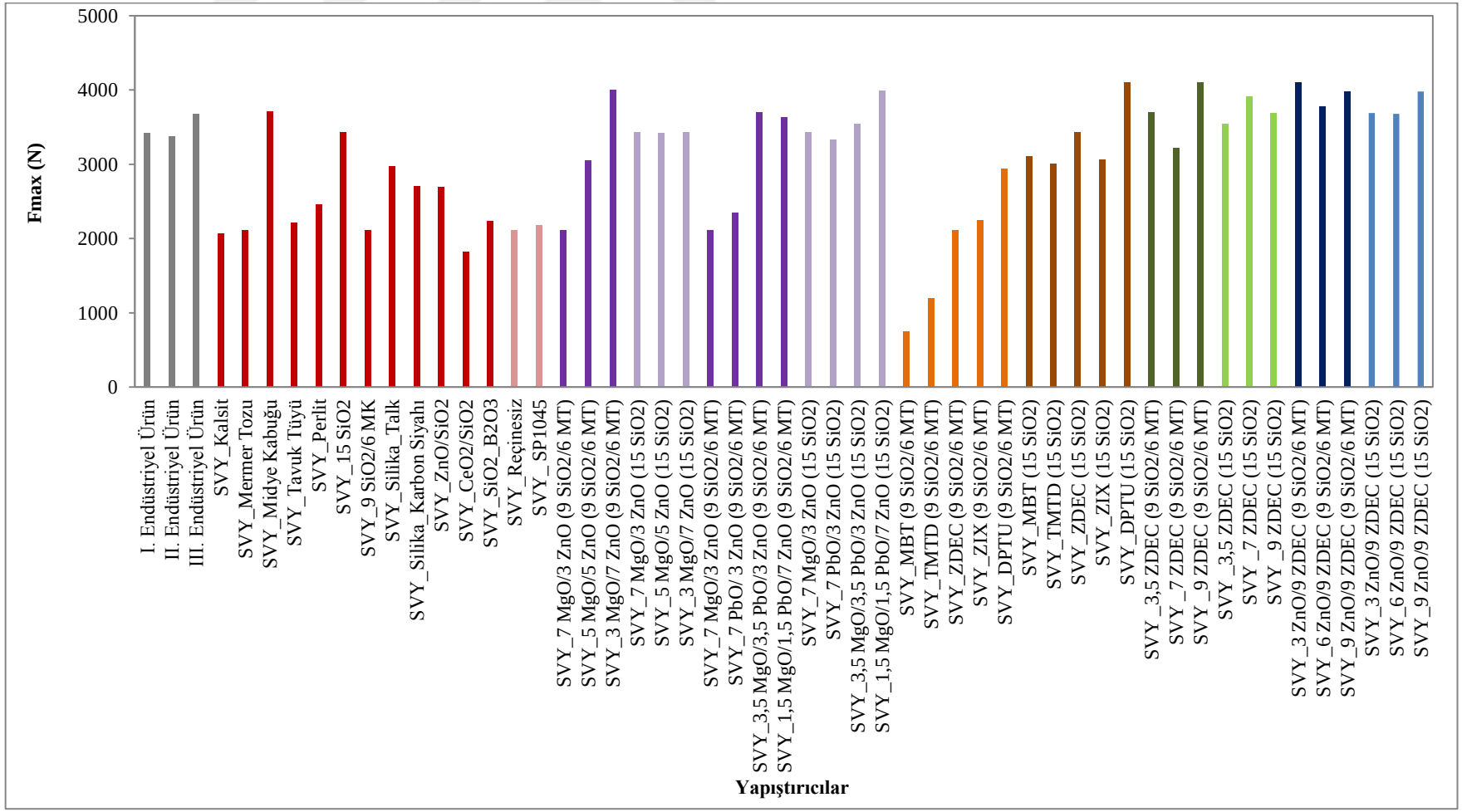
EK-14. Farklı ZnO/hızlandırıcı oranlarında hazırlanan kauçuk hamur karışım reçeteleri.

Hammadde	**SVY_3 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_6 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_9 ZnO/9 ZDEC (9 SiO_2/6 MT)**	**SVY_3 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)**	**SVY_6 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)**	**SVY_9 ZnO/9 ZDEC (15 SiO_2)**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	15	15	15
Mermer Tozu	6	6	6	-	-	-
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1
Çinko Oksit	3	6	9	3	6	9
Magnezyum Oksit	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Kurşun Oksit	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Hızlandırıcı (ZDEC)	9	9	9	9	9	9
TOPLAM	**135**	**138**	**141**	**135**	**138**	**141**

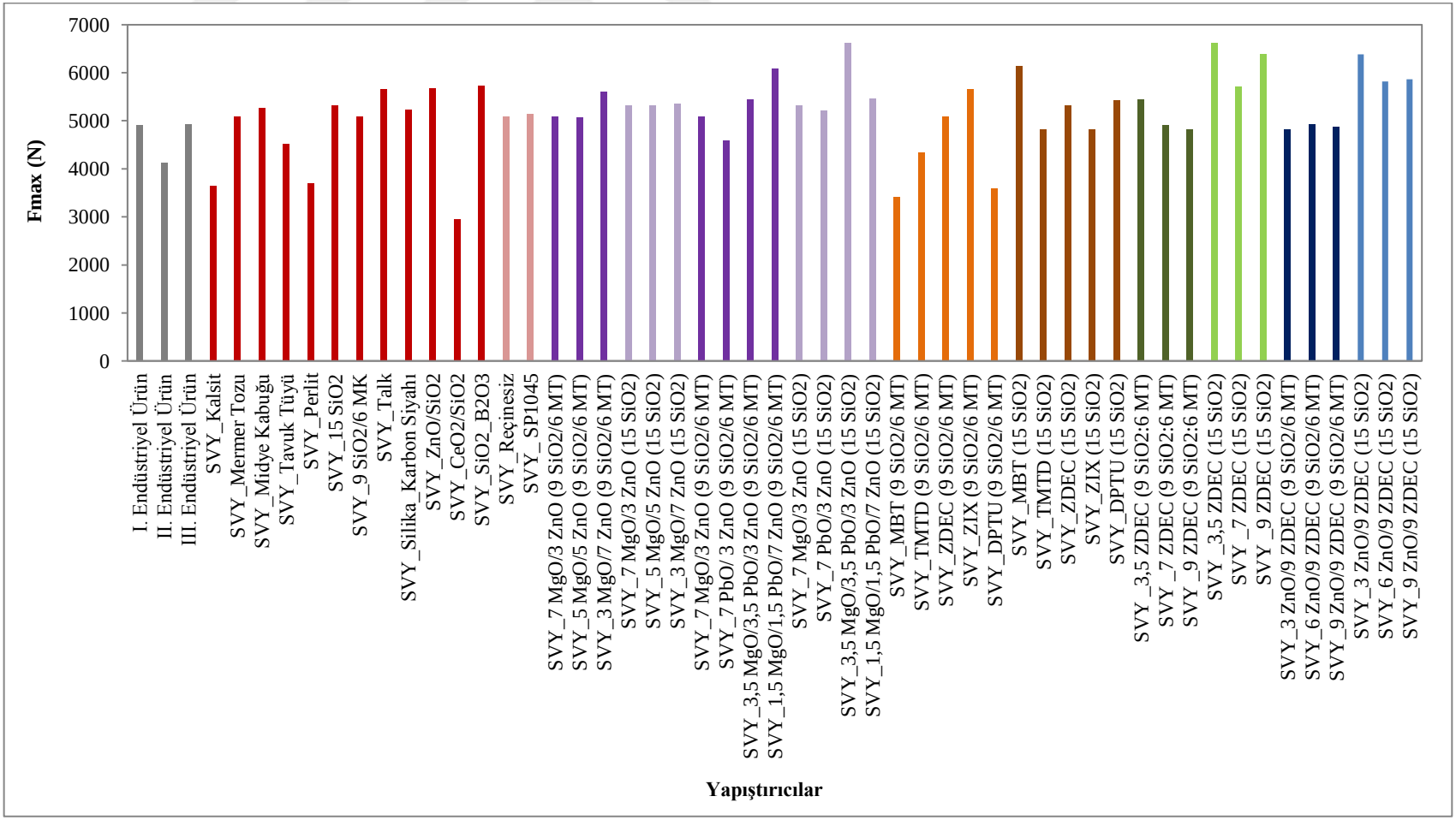
EK-15. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa).



EK-16. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların 8 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).



EK-17. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçları (Yapışma koşulları: T= 25°C; P=30 kPa).



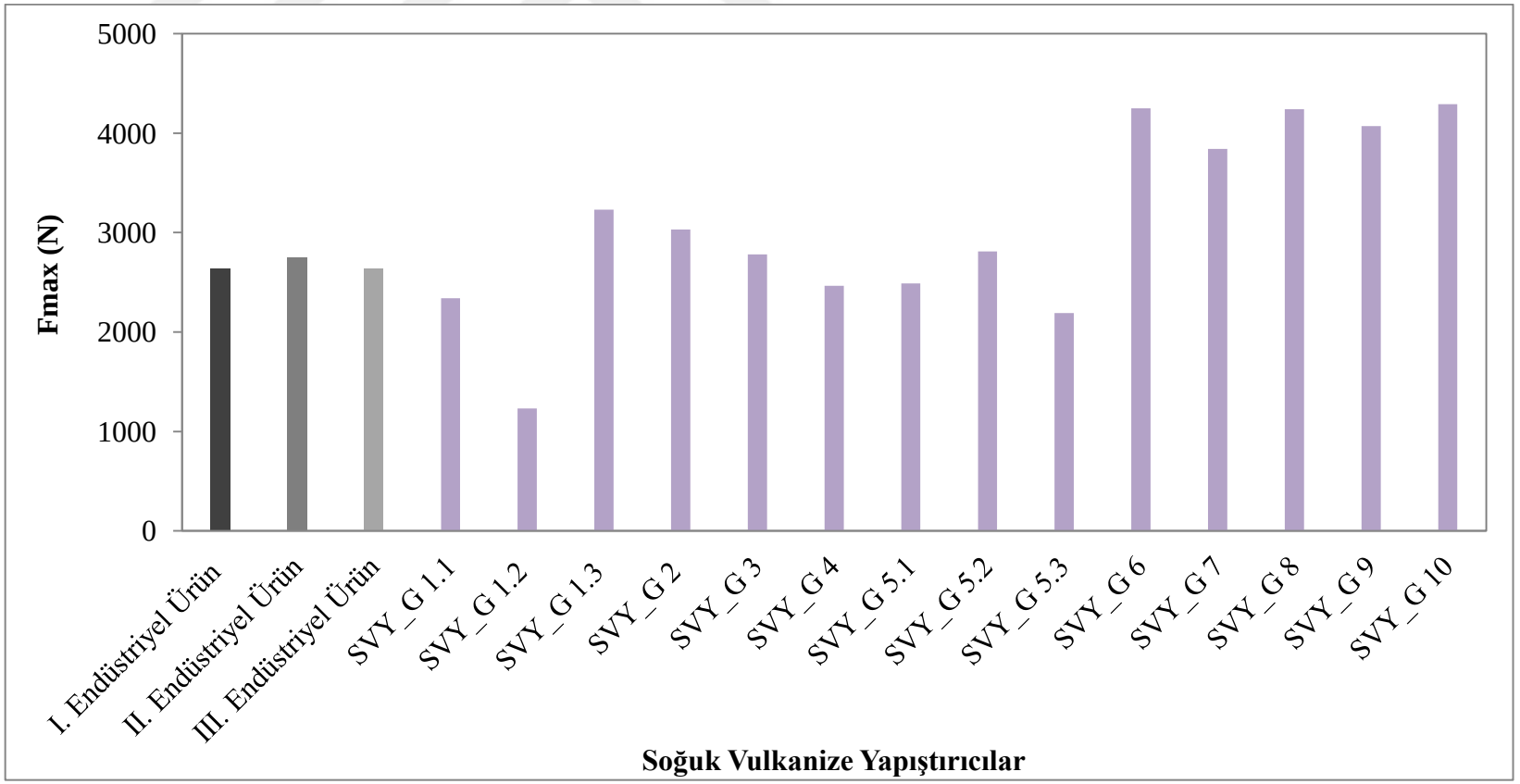
EK-18. Soğuk vulkanize yapıştırıcı geliştirme reçeteleri.

Hammadde	**SVY_G 1.1**	**SVY_G 1.2**	**SVY_G 1.3**	**SVY_G 2**	**SVY_G 3**	**SVY_G 4**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	9	9	9
Midye Kabuğu	6	6	6	6	6	-
B_2O_3	-	-	-	-	-	6
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1
ZnO	3	3	3	3	7	7
MgO	3,5	3,5	3,5	3,5	1,5	1,5
PbO	3,5	3,5	3,5	3,5	1,5	1,5
ZDEC	-	-	3,5	1,75	1,75	1,75
ZIX	-	3,5	-	-	-	-
DPTU	3,5	-	-	1,75	1,75	1,75
TOPLAM	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**	**129,5**

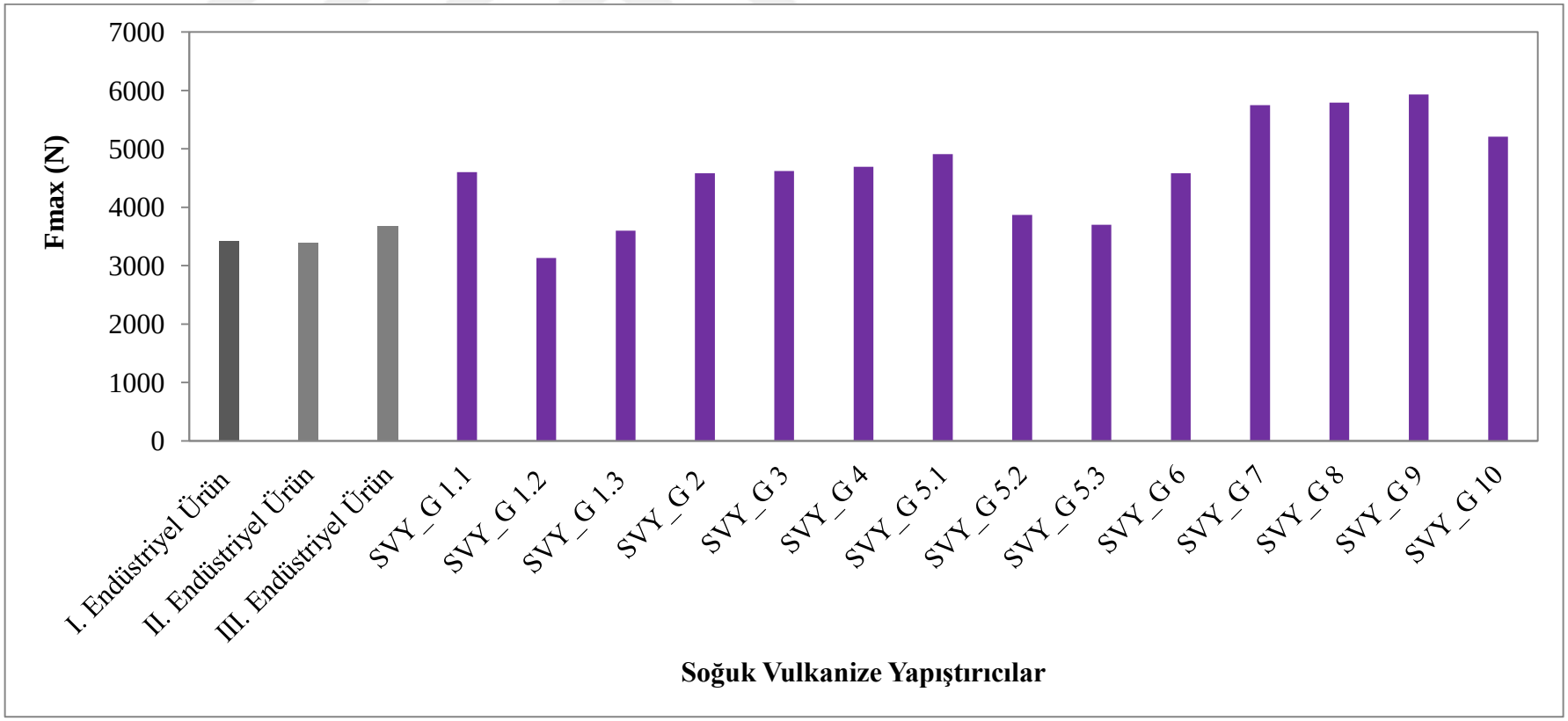
EK-18 (DEVAM). Soğuk vulkanize yapıştırıcı geliştirme reçeteleri.

Hammadde	**SVY_G 5.1**	**SVY_G 5.2**	**SVY_G 5.3**	**SVY_G 6**	**SVY_ G 7**	**SVY_ G 8**	**SVY_G 9**	**SVY_G 10**
Kloropren Kauçuk	100	100	100	100	100	100	100	100
Silisyum Dioksit	9	9	9	15	15	15	15	-
Midye Kabuğu	6	6	6	-	-	-	-	-
Karbon Siyahı	1	1	1	1	1	1	1	1
CeO_2/SiO_2	-	-	-	-	-	-	-	15
B_2O_3	1,5	3	5	-	-	-	-	-
ZnO	7	7	7	3	3	9	9	9
MgO	1,5	1,5	1,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
PbO	1,5	1,5	1,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
ZDEC	1,75	1,75	1,75	1,75	4,5	4,5	9	9
DPTU	1,75	1,75	1,75	1,75	4,5	4,5	-	-
TOPLAM	**131**	**132,5**	**134,5**	**129,5**	**135**	**141**	**141**	**141**

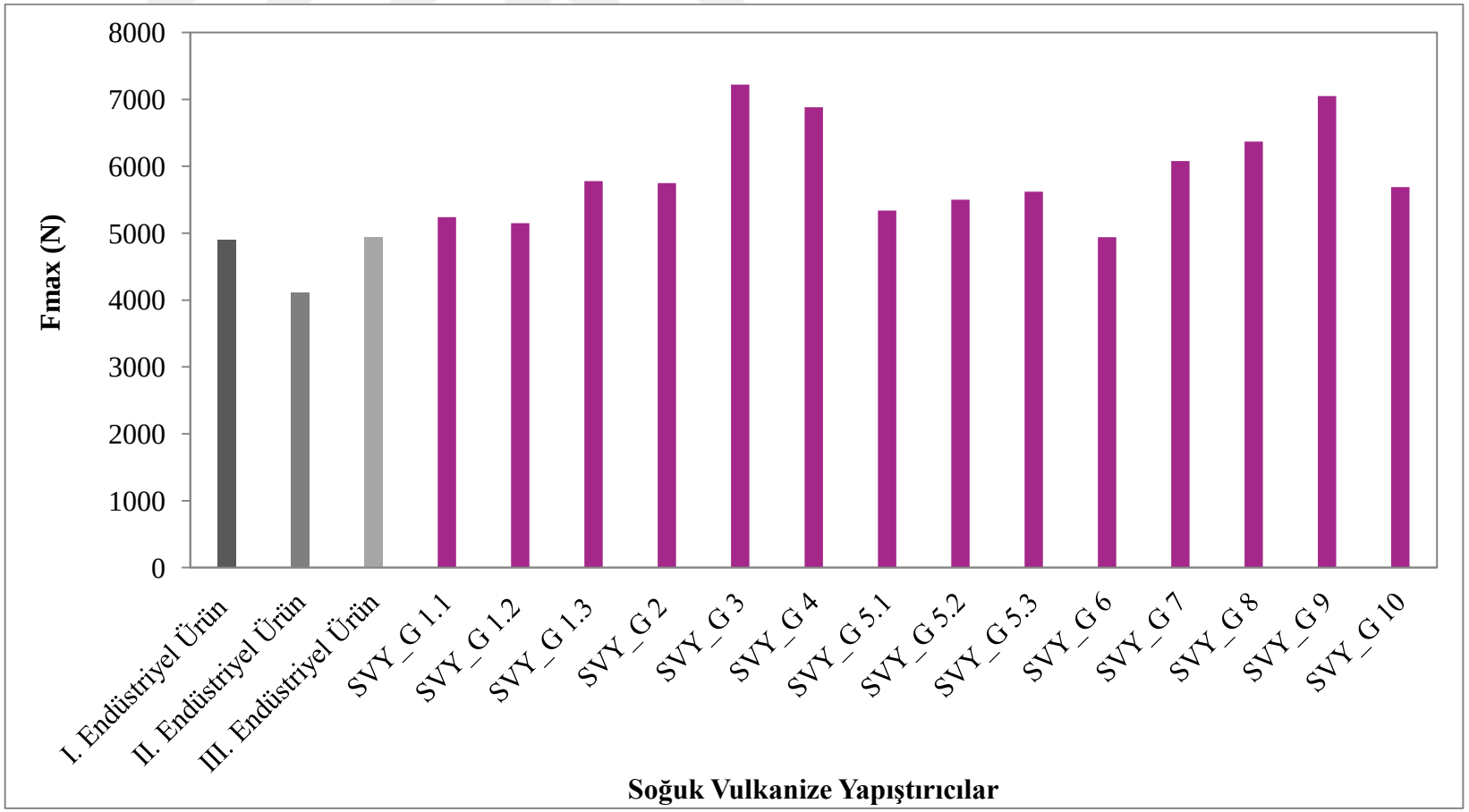
EK-19. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 4 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).



EK-20. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 8 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).



EK-21. Geliştirilen soğuk vulkanize yapıştırıcıların 24 saat sonundaki kayma gerilmesi test sonuçlarının endüstriyel ürünler ile karşılaştırılması (Yapışma koşulları: T=25°C; P=30 kPa).



ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Deniz AKIN ŞAHBAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Çorlu 06/12/1984

Eğitim Durumu

Yüksek Lisans Öğrenimi : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2010-2012)

Lisans Öğrenimi : Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2004-2009)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar :

- Zorlu Linen Dokuma Emprime Konfeksiyon San. ve Tic. A.Ş. (2007)
- Atateks Tekstil İşletmeleri San. ve Tic. A.Ş. (2007)
- Gübre Fabrikaları T.A.Ş. (2008)

Projeler :

- Soğuk Vulkanize Yapıştırıcı Üretimi ve Uygulama Koşullarının Değerlendirilmesi, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, , 08/07/2015
- Manyetik Yüklü Polimerik Parçacıkların Hazırlanması Karakterizasyonu ve Sulu Ortamdan Boyar Madde Uzaklaştırma Kapasitelerinin Belirlenmesi, Yükseköğretim Kurumları Tarafından Destekli Bilimsel Araştırma Projesi, Araştırmacı, 05/11/2012 - 05/11/2013

Çalıştığı Kurum : Araştırma Görevlisi (2010-…….)

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

İletişim

Adres : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ahmet Necdet Sezer Kampusü, Afyonkarahisar, 03200

Tel : +90 (272) 228 14 23 (14165)
E-Posta Adresi : denizakin@aku.edu.tr

Akademik Çalışmaları

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN (2017). Adsorption of a textile dye Ostazin Black from aqueous solution onto chitosan-coated perlite beads. Desalination and Water Treatment, 67, 332-338.
2. AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, AKIN ŞAHBAZ DENİZ, KOÇKAR ÖMER METE (2017). ZnO Nanoparticles Bonded to SiO_2 Filler as a Curing Accelerator in Cold Vulcanizing Adhesives. Acta Physica Polonica A, 131(1), 200-203., Doi: 10.12693/APhysPolA.131.200.
3. AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, AKIN ŞAHBAZ DENİZ, BALBAY ŞENAY (2016). Determination of Anionic Surfactant Adsorption Capacity of Expanded Perlite From Aqueous Solution. Fresenius Environmental Bulletin, 25(9), 3447-3453.
4. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, YAKAR ARZU, GÜNDÜZ UFUK (2015). Synthesis of Magnetic Fe_3O_4 Chitosan Nanoparticles by Ionic Gelation and Their Dye Removal Ability. Water Environment Research, 87(5), 425-436., Doi: 10.2175/106143014X14062131178673.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

1. DANDIL SAHRA, AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN (2017). Removal of Reactive Blue 221 dye by adsorption onto Crosslinked Chitosan Particles: Kinetic Studies. ICOCEE – CAPPADOCIA 2017 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
2. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN,AKPINAR BORAZAN ALEV (2017). Valorisation of Waste Chicken Feathers as Filler in Cold Vulcanizing Adhesives. ICOCEE – CAPPADOCIA 2017 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
3. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN (2017). Adsorption of Textile Dyes on Crosslinked Chitosan Particles:Kinetics, Equilibrium and

Thermodynamics May 8 - 10, 2017, page 126. ICOCEE – CAPPADOCIA 2017 (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).

4. AKIN ŞAHBAZ DENİZ,AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN (2017). Cross-linked Chitosan/Marble Powder Composites for the Adsorption of Dimozol Blue. 2 nd IWA Regional Symposium on Water, Wastewater and Environment, 706-714. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).
5. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, TAŞDELEN BURAK (2016). Adsorption of Textile Dye from Aqueous Solution onto Chitosan Coated Perlite Beads. 1st International Black Sea Congress on Environmental Sciences (1st IBCESS) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
6. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, KOÇKAR ÖMER METE (2016). Blue mussel shell wastes as reinforcing filler in coldvulcanizing adhesives. International Congress on Fundamental and Applied Sciences (ICFAS 2016) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
7. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, KOÇKAR ÖMER METE (2016). ZnO nanoparticles bonded to SiO_2 filler as a curing accelerator in cold vulcanizing adhesives. APMAS 2016 6th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (Özet Bildiri/Sözlü Sunum).
8. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, KOÇKAR ÖMER METE (2016). The Usability of Waste Marble Powder as Filler in Cold Vulcanizing Adhesives. EURASIA 2016 Waste Management Symposium (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).
9. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, KOÇKAR ÖMER METE (2016). The effect of expanded perlite on the vulcanization characteristics and mechanical properties of cold vulcanizing adhesives. 1 st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences (Özet Bildiri/Poster).
10. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, KOÇKAR ÖMER METE (2015). Effect of Temperature and Time on Vulcanizing a Fabric Conveyor Belt with a Cold Vulcanizing Adhesive. 3rd International Chemical Engineering and Chemical Technologies Conference, 172-175 (Tam Metin Bildiri/Poster).

11. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, YAKAR ARZU, GÜNDÜZ UFUK (2015). Investigation of Desorption Kinetics and Equilibrium of an Anionic Dye from Magnetic Polymer Adsorbents. 14th International Conference on Environmental Science and Technology (Tam Metin Bildiri/Poster).

12. BALBAY ŞENAY, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, AKIN ŞAHBAZ DENİZ (2015). The Removal of Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (LABSA) from Aqueous Solution on Bottom Ash Obbtained from Combustion of Lower Rank Lignite Coal as Adsorbent. 14th International Conference on Environmental Science and Technology (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).

13. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, BALBAY ŞENAY, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN (2015). Evaluation of the Adsorption Capacity the Expanded Perlite to Remove Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (LABSA) from Aqueous Solution. International Conference on Civil and Environmental Engineering (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).

14. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, YAKAR ARZU, GÜNDÜZ UFUK (2013). The Effect of Ultrasonication on the Size and Morphology of Iron Oxide Chitosan Nano and Microparticles. 3rd International Advances in Applied Physics and and Materials Science Congress (APMAS 2013), 19-22 (Tam Metin Bildiri/Poster).

15. AKIN ŞAHBAZ DENİZ,YAKAR ARZU,GÜNDÜZ UFUK (2012). Synthesis of Magnetic Fe_3O_4 Chitosan Microspheres and Determination of Their Drug Adsorption Behavior. Colloids and Nanomedicine 2012 (Özet Bildiri/Poster).

16. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, YAKAR ARZU, GÜNDÜZ UFUK (2011). Preparation and Characterization of Magnetic Chitosan Nanoparticles as a Targeted Drug Delivery System. 17th International Symposium on Biomedical Science and Technology (BIOMED 2011) (Özet Bildiri/Poster).

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

1. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, KOÇKAR ÖMER METE (2016). Genleşmiş Perlitin Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Vulkanizasyon Karakteristikleri ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 107-112.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

1. AÇIKGÖZ ÇAĞLAYAN, AKIN ŞAHBAZ DENİZ, BALBAY ŞENAY (2015). Genleşmiş Perlitin Sulu Ortamdan Anyonik Yüzey Aktif Madde Adsorplama Kapasitesinin Belirlenmesi. Türkiye Doğal Beslenme ve Yaşam Boyu Sağlık Zirvesi'2015 (Özet Bildiri/Poster).
2. AKIN ŞAHBAZ DENİZ, YAKAR ARZU, GÜNDÜZ UFUK (2012). Nanoparçacıklar ile Sulu Ortamdan Bromtimol Mavisinin Adsorpsiyonu. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum).
3. NERGİS DURMAZ, AKIN ŞAHBAZ DENİZ, YAKAR ARZU (2012). Kitosan Mikrokürelerin Sentezlenmesi ve İlaç Adsorpsiyon Özelliğinin İncelenmesi. Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (Özet Bildiri/Poster).
4. AKIN ŞAHBAZ DENİZ,YAKAR ARZU (2011). Magnetic Fe_3O_4 chitosan Nanoparticles for Drug Delivery. 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference (Özet Bildiri/Poster).
5. AKIN DENİZ, TÜRE AYŞE GÜL, ŞAHİN İPEK, DENİZ BERNA, BİLGİN S, HACIOĞLU SEVGİ (2011). Elektroeğirme (Electrospinning) Yöntemiyle Nanolif Üretimi ve Uygulamaları. 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (Özet Bildiri/Poster).

Yayın Hakemliği

- Dergi SCI-Expanded, CHEMICAL INDUSTRY & CHEMICAL ENGINEERING QUARTERLY, Hakemlik Sayısı: 1
- Dergi SCI-Expanded, DESALINATION AND WATER TREATMENT, Hekemlik Sayısı: 1
- Bildiri Kitabı APMAS 2016, Hakemlik Sayısı: 2
- Dergi SSCI, POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, Hakemlik Sayısı: 2
- Dergi SSCI, APPLIED SURFACE SCIENCE, Hakemlik Sayısı: 1
- Dergi SCI-Expanded, PARTICULATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Hakemlik Sayısı: 1
- Dergi SCI-Expanded, CLEAN SOIL AIR WATER, Hakemlik Sayısı: 1

Diğer Bilimsel Faaliyetleri

- ERASMUS Personel Eğitimi 5-9 Mayıs 2014 Universitat Jaume I (İspanya)
- Endüstriyel Simbiyoz Konferansı ve Proje Pazarı, Bursa, 1 Şubat 2017, "Mermer Tozu Atığının Soğuk Vulkanize Yapıştırıcılarda Dolgu Maddesi Olarak Değerlendirilmesi"

Yabancı Dil Bilgisi

85,00 (YÖKDİL 2017)

76,250 (ÜDS 2009)

Tarih: 03/07/2017