

Filling Materials and Properties of Rubber Type Elastomers

Nurettin Akcakale (Corresponding author)
Bolu Abant İzzet Baysal University, Gerede Vocational School,
14900 Gerede Bolu, Turkey
E-mail: akcakale_n@ibu.edu.tr

Abstract

Cross-linked rubbery polymers or, in other words, rubbery webs, which exhibit a very high elongation under tensile force and which immediately return to their initial length when the force is removed, are called elastomers. In addition to elastomeric materials, different fillers and additives are used to improve the properties of the material in elastomeric materials. Very small granular materials, which are added to the elastomers as dry powder, are called fillers. These substances; In addition to the effect of reinforcing the elastomer, it is added to improve the processability, to produce cheaper mixtures and for coloring purposes. It is possible to separate the fillers into three, which are strengthening effect, semi-reinforcing, and pure fillers. Additives; substances which are added in small amounts to provide certain properties in elastomers. These additives; vulcanizing substance (accelerators, activators, retarders), softeners (oils), process excipients (hydrocarbons, fatty acids, synthetic resins, organic thio mixtures), anti-aging substance, preservatives (antiozonates, antioxidants), blowing substance, dyes (pigments), odor transmitters and special purpose substances can be categorized. In this study, the properties of fillers used in rubber based materials were investigated.

Key words: Elastomers, Rubbers, Filling Materials, Additives

Kauçuk Türü Elastomerlerde Kullanılan Dolgu Maddeleri ve Özellikleri

Özet

Çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında anında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlere, ya da başka bir deyişle kauçuğumsu ağyapılara, elastomer adı verilir. Elastomerler özellikli malzemelerde; elastomerik malzemelerin yanı sıra malzemenin özelliklerini geliştirmek için farklı dolgu ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Elastomerlere kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelere dolgu maddeleri denir. Bu maddeler; elastomeri kuvvetlendirme etkilerinin yanında, işlenebilme özelliği geliştirmek, ekonomik karışımlar oluşturmak ve renklendirme amacı ile katılır. Dolgu maddelerini, güçlendirici etkisi olanlar, yarı güçlendirici etkili, salt dolgular diye üçe ayırmak mümkündür. Katkı maddeleri; elastomerlerde belli özellikler sağlamak için az miktarlarda ilave edilen maddelerdir. Bunları; vulkanizasyon maddeleri (hızlandırıcılar, aktivatörler, geciktiriciler), yumuşatıcılar (yağlar), proses kolaylaştırıcılar (hidrokarbonlar, yağ asitleri, sentetik reçineler, organik thio karışımlar), yaşlanma önleyiciler ve koruyucular (antiozonat, antioksidant), şişiriciler, boya maddeleri (pigmentler), koku vericiler, özel amaçlı maddeler diye gruplandırmak mümkündür. Bu çalışmada kauçuk esaslı malzemelerde kullanılan dolgu maddelerinin özellikleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Elastomerler, Kauçuklar, Dolgu Maddeleri, Katkı Maddeleri

Giriş

Çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında anında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlere, ya da başka bir deyişle kauçuğumsu ağyapılara, elastomer adı verilir. Elastomerler; büyük yada küçük şekil değişimlerinden sonra kendi orijinal şekillerine dönebilen elastik özelliklerdeki doğal yada sentetik malzemelerdir. Elastomerlerin en önemli bu özelliği, tamamen molekül yapılarının içerdiği düşük çapraz-bağ yoğunluğuna sahip ağsı yapıdan kaynaklanmaktadır. Günümüzde en sık kullanılan ve bilinen elastomerler doğal kauçuk,

polibütadiyen, poliizobütülen, ve poliüretandır.

Elastomer malzemelerin mekaniksel özelliklerine en büyük etken elastomerin tipi ve karışım formülasyonudur. Aynı şekilde dolgu maddelerinin türü, tane büyüklüğü ve karışım oranı gibi parametrelerde mekanik özellikleri etkilemektedir.

İşlenmemiş kauçuk ham olarak esnek bir yapıda olduğundan ancak sıvı olarak solüsyon ve lateks yapıştırıcı olarak kullanılır. İçine vulkanizasyon işlemi için kükürt katılarak pişirildikten sonra sıcaklık değişmelerine karşı dayanıklı hale gelir. Bu durumdaki kauçuğun kullanım alanı daha yaygındır. Kauçuğun içine katılan kükürt oranı arttıkça esnekliği azalır. En sonunda ebonit adı verilen sert bir madde elde edilir. Yumuşak kauçuklarda (lastik) % 4, sert kauçukta (ebonit) % 30-35 arasında kükürt bulunur. Kauçuğun en yaygın kullanım alanı otomobillerin iç ve dış lastikleridir. Bunun yanı sıra ayakkabı tabanları, su geçirmez eşyalar, oyuncaklar, kablo yalıtkanları, yer döşemeleri, pencere contaları vb gibi çok değişik alanlarda da kauçuktan istifade edilir. Doğal kauçuğun kullanım alanının giderek yaygınlaşması, buna karşın üretici ülkelerin bu ihtiyacı tümü ile karşılayamamaları, suni kauçukların üretilmelerine geliştirmelerine yol açmıştır.

1. Elastomer Karışıma Giren Maddelerin Sistematiği

Bir elastomer çeşidi olan kauçuk karışımı, istenilen fiziksel ve mekaniksel özelliklere göre ayarlanmış kauçuk, katkı ve dolgu maddeleri ile oluşan vulkanize edilebilen bir karışımdır.

Kauçuk karışımından istenilen özellikleri, bitmiş mamulden istenilen özellikler, uygulanacak metot ve kullanılacak makine ve ekipmana uygunluk açısından beklenen özellikler ve rekabet edebilmesi bakımından maliyet özellikleri şeklinde üçe ayırmak mümkündür.

Kauçuk üretiminde; maksada uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal olarak ayarlanmış maddeler topluluğu “Reçete” veya “Formül” olarak isimlendirilir [1, 2]. Fonksiyonel olarak kauçuk karışımına giren maddelerin sistematiği aşağıdaki gibidir:

1. Kauçuk (lar)
2. Aktif (takviye edici) ya da aktif olmayan dolgu maddeleri
3. Yumuşatıcılar
4. Proses kolaylaştırıcılar
5. Yaşlanmayı önleyiciler ve koruyucular
6. Vulkanizasyon maddeleri (kür maddeleri).
 - a. Aktivatörler
 - b. Hızlandırıcılar
 - c. Pişiriciler
 - d. Geciktiriciler
7. Diğer özel amaçlı maddeler (Boya maddeleri, Koku vericiler, Şişiriciler vb)

Her karışımın müşterek özelliği en az bir kauçuk çeşidinden ve vulkanizasyon sisteminden oluşmasıdır, bunlar olmadan elastik özellikler sağlanamaz. Bu sistematiğin en önemli elemanı kauçuk ya da kauçuklardır. Kauçuk formülasyonu (reçete) kauçuk veya kauçukların toplamı 100 olacak şekilde hazırlanır. Bununla birlikte bazı kauçuklar bünyelerinde kauçuk dışı katkılarda bulundurabilmektedir.

Tablo 1. Kauçuk formülünde kauçukların ve diğer malzemelerin kullanım oranları [3, 4].

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

Kauçuk (lar) dışında kullanılan tüm maddeler PHR (Part per Hundred Rubber) yani yüz kısım kauçuk için gerekli olan miktar olarak reçeteye konur. Tablo 1’de bir karışım formülü (reçetesi) örneği görülmektedir. Tablodaki örnekten, her reçete için bu maddelerin tamamının kullanılması gerektiği sonucu çıkarılmamalıdır. Ama enaz bir kauçuk çeşidi ve vulkanizasyon sistemi oluşturan maddeler (geciktirici dışında) bulunmak zorundadır.

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

Bir karışım genellikle % 50-60 oranında kauçuk içerir. Kauçuk oranının fazlalığı maliyeti artırmaktadır. Kauçukların ve diğer maddelerin genel kullanım aralığı Tablo 2’de verilmiştir. Bununla birlikte birçok uygulamada tablodaki oranların dışına çıkılabilmektedir [1, 5, 6].

Yeni bir formülasyon yaparken eski formül bilgileri ile işyeri ve çevredeki bütün hazır bilgilerden yararlanmak gerekir. Formül oluştururken kullanılacak yol aşağıdaki şekilde olmalıdır [4].

- ✓ Hedeflerin tespit edilmesi (Özellikler, fiyat, kalite vb)
- ✓ Kullanılacak elastomer seçimi
- ✓ Karışımın test bilgilerinin incelenmesi
- ✓ Malzeme özellik ve bilgilerinin incelenmesi
- ✓ Bir başlangıç formülü seçimi
- ✓ Laboratuvarında bunu belirlenen hedefle göre geliştirme
- ✓ Karışımın milliyetinin gözden geçirilmesi
- ✓ İmalatta işlenebilme özelliklerinin kontrol edilmesi
- ✓ Uygun karışımdan bir mamul hazırlanması
- ✓ Mamulün şartnameye uygun olarak kontrol edilmesi

2. Kauçuk Bileşenleri ve Dolgu Maddeleri

Kauçuğun işlenmesi aşamasında üretilen üründe istenilen özellikleri kazandırmak için çeşitli katkıları katılır. Kauçuk sanayinin ilk yıllarından beri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi işlenebilme özelliklerinin iyileştirilmesi, kuvvetlendirilmesi, fiyatının ucuzlatılması ve renk verilmesi gibi amaçlarla kuru toz halindeki inorganik ya da organik maddeler kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri, tabii kauçuğun mastikasyonu yapılarak, bu maddeleri bünyesine alabileceği anlaşıldıktan sonra kullanılmaya başlanmıştır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun mekanik özelliklerinde, kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır. “Güçlendirici Tesir” sözcüğünden, polimer molekülleri ile etkileşime giren dolgu maddelerinin, karışımın mekanik özelliklerini (kopma dayanımı, yırtılma ve aşınma dayanımı) güçlendirmeleri anlaşılır. Örneğin; hiçbir dolgu maddesi içermeyen saf SBR kauçuktan oluşan bir karışımın kopma dayanımı değeri 25–30 kg/cm² olarak test edilmesine rağmen, belirli bir oran ve özellikte karbon siyahı ile takviye edilmesi halinde bu değer 200 kg/cm²’ye ulaştığı görülmektedir [7].

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

2.1. Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması

Dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler; tane büyüklüğü ve yüzey alanı, tane yapısı, özgül ağırlık, kül miktarı, asitlik, bazlık ve nem miktarıdır. Tane büyüklüğü, dolgu maddesinin kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından önemli bir parametredir. Tane büyüklüğü küçüldükçe daha homojen bir yapı olacağından kauçuğu kuvvetlendirme özelliği artar. Dolgu maddelerinin yüzey alanı tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tane küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Asidik karakterde olan dolgular vulkanizasyon hızını yavaşlatır, bazik olanlar ise hızlandırır [5]. Dolgu maddelerinin kuvvetlendirme bakımından kauçuğun özelliklerine etkileri başlıca iki özelliğin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar gerilme dayanımı ve modül değerleridir. Genelde, dolgu maddesinin tane büyüklüğü küçüldükçe elde edilen kauçuk ürününün gerilme dayanımı artmaktadır. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinin kauçuğa kazandıracığı güç, hiçbir zaman karbon siyahınıninkine kadar olamamaktadır. Bu durumun belli başlı nedenleri şunlardır:

- a. Dolgu maddesi ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır.
- b. Yüzey alanı yüksek olan dolgu maddeleri karbon siyahı kadar kolaylıkla kauçuk içinde karıştırılmamaktadır.
- c. Kullanılan dolgu maddesinin asitlik yada bazlık özelliğine göre vulkanizasyon işlemi etkilenmektedir. Kauçuk endüstrisinde kullanılan başlıca dolgu maddeleri; karbon siyahı (FEF, HAF, GPF v.s), kalsiyum karbonat (tebeşir, mermer, kireç tozu, dolomit vb.), kalsiyum ve mg-silikatlar (talk vb.), silikat, kaolen (China Clay, Dixi Clay) dir [8].

Dolgu kimyasal yapılarına görünüş renklerine göre siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Ayrıca kimyasal yapılarına göre doğal ve suni elde edilmiş metotlarına göre ise aşağıdaki gibi bir sınıflandırma yapılabilmektedir [6].

a. Doğal dolgu maddeleri

Kalsiyum karbonat (kireçteşi, tebeşir, mermer)
Kalsiyum ve magnezyum silikat (talk, dolomit)
Amorf silika
Kil (kaolin)
Diatome toprağı
Uçucu maddesi az bitümlü kömür

b. Suni çöktürmeyle elde edilen dolgu maddeleri

Kalsiyum karbonat
Silis aside
Sodium alüminyum silikat
Kalsiyum silikat
Alüminyum trihidrat

c. Gaz fazda alevli işlemlerle elde edilen dolgu maddeleri

Karbon siyahları
Silikalar (susuz)
Çink oksit
Magnezyum oksit
Alüminyum oksit

d. Yüzey işlem görmüş dolgu maddeleri

Yüzey işlem görmüş kalsiyum karbonatlar ve killer
Kalsine edilmiş killer ve silikalar
Silanlanmış killer

Dünyada kauçuk sektöründe dolgu olarak kullanılan karbon siyahı miktarı diğer dolgu maddelerinin üç katından fazladır. Tüketim bakımından karbon siyahından sonra sırasıyla kaolin, kalsiyum karbonat ve silika türleri gelmektedir.

2.2. Dolgu Maddelerinin Tanımlanması

İyi bir kauçuk formülasyonu için kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerinin seçiminde yoğunluk (spesifik gravite), tane boyutu ve dağılımı, yüzey alanı ve yapı özelliği gibi temel özelliklerinin bilinmesi gerekir.

2.2.1. Yoğunluk

Kauçuktan elde edilen mamulün son ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. Yüksek yoğunluğa sahip bir dolgu maddesinden yapılan ürünün, daha düşük yoğunluğa sahip dolgu maddesinden yapılmış ürüne göre daha fazla dolgu maddesi harcaması gerektirdiğinden ağırlığı fazla olacaktır. Bu özellik bitmiş ürünün maliyetini önemli ölçüde etkileyebilir. Kauçuklarda yaygın olarak kullanılan Dolgu maddelerini ortalama yoğunlukları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Kauçuk sanayiinde kullanılan bazı geleneksel dolgu maddelerinin yoğunlukları [4, 10]

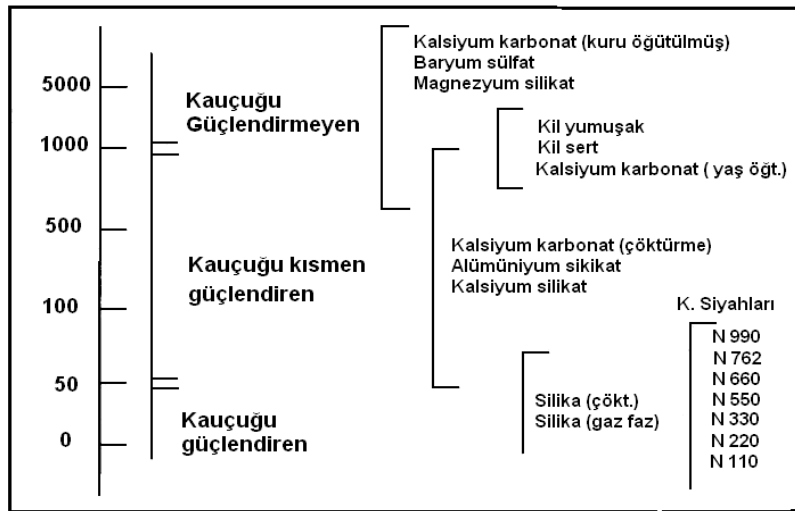
DOLGU MADDESİ	YOĞUNLUK (G/CM ³)
Karbon siyahları	1,8
Silikalar	2,0
Kalsiyum karbonatlar	2,7
Kaolen	2,6
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksil	2,4

2.2.2. Tane büyüklüğü ve dağılımı

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

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

Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun elastomerin güçlendirme etkisi üzerine etkisi Şekil 1’de verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi tanecik boyutu küçüldükçe, kauçuğu güçlendirme etkisi artmaktadır. Dolgu tanecik boyutu büyüdükçe kauçuğu güçlendirmeyen salt dolgu malzemesi görevi görmektedir.



Şekil 1. Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun elastomerin güçlendirmesi üzerine etkisi

2.2.3. Yüzey alanı

Dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirici özelliklerinden bir diğeri, yüzey alanıdır. Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğunun ifadesidir; bunun dışında, birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır (m/cm³) [10].

2.2.4. Yapı özelliği

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

Bunların dışında dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkilerini bile bilmemiz için şu

özelliklerinde bilinmesi gerekir.

- ✓ Isıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı
- ✓ Kül miktarı
- ✓ Suda çözülebilen madde miktarı
- ✓ Asidik veya bazik olması
- ✓ Nem miktarı

3. Elastomerlerde Kullanılan Dolgu Maddeleri

3.1. Karbon Siyahları

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

Dünyada üretilen karbon siyahının % 95'i kauçuk sanayiinde tüketilmektedir. Kauçuk sanayi dışında plastik, boya maddesi, matbaa mürekkebi ve absorban madde olarak kullanılmaktadır. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısıl bozunması sonucu elde edilir. Küre şekline benzer parçacıkların (100–800 A° büyüklüğünde) koloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Tane büyüklükleri elektron mikroskobu ile ölçülmektedir [7, 9].

3.1.1. Karbon Siyahlarının Sınıflandırılması

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

3.1.1.1. Fırın Siyahları

Orta büyüklükte, tanecik büyüklüğü 18–85 nm arasında olan karbon siyahlarının elde edilmesinde kullanılırlar. Ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200–1600 °C sıcaklıkta yakılması ile elde edilir. Ürün, önce filtre edilmekte, sonra siklon ayırıcılardan geçirilip, uçucu gazlardan ayrıldıktan sonra kurutulmaktadır. PH değerleri 6,5–10 arasında değişmektedir. Fırın siyahları, kauçuk sanayiinin kullandığı temel karbon siyahlarıdır. En bilinen tipleri ISAF, HAF, FEF, GPF ve SRF'tir. Son harf "F" İngilizcede fırın anlamına gelen "Furnace" dan gelmektedir [8, 10].

3.1.1.2. Kanal Siyahları

Diğer bir adıyla, baca siyahlarıdır. Tümüyle doğal gazdan, *karbon siyahı* elde edilmesine dayanır. Bu metotla üretilen karbon siyahı doğal gazın demir plakalar üzerinde kısıtlı oksijen ile yakılmasıyla elde edilir. Verimi düşük olması ve çevre kirliliğine yol açması sebebiyle sınırlı miktarlarda üretilmektedir. Asidik özelliğe sahiptir. PH değeri yaklaşık 5 civarındadır [11]. Tane büyüklükleri 15–40 nm arasındadır. Bu yüzden matbaa mürekkeplerinde ve suda çözünen boya yapımında kullanılır. En önemli tipleri EPC ve MPC dir. Sonundaki "C" harfi İngilizcede kanal anlamına gelen "Chanell" den gelmektedir [12, 13].

3.1.1.3. Termal Siyahlar

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

Asetilen siyahı da termal siyahı türlerindedir. HAF tipi karbon siyahı özelliklerine benzemektedir. Karbon siyahı taneleri birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, kümeler oluştururlar. Bunlar üzüm salkımı gibidir. Kümeleşme ne kadar fazla ise, yapı o derece yüksektir [4, 8].

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

Fırın siyahları; petrol ve kömür endüstrisinde yan ürün olarak üretilen sıvı aromatik esaslı hidrokarbonların kısmen yakılması ile elde edilir. İşletme şartlarına bağlı olarak birçok tipte fırın siyahları üretilmektedir. Bunların tane büyüklüğü 14–90 nm arasında değişmektedir. pH değerleri ise 6,5–10 arasındadır [4].

3.2. Özelliklerine göre sınıflandırma

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

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

Karbon siyahının yüzey aktivitesi; yüzey aktivitesi, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen ihtiva eden gruplarla ilgilidir. Kanal siyahları yüzeylerinde oksijen miktarı fazla olduğundan, yüksek yüzey aktivitesine sahiptirler. Fırın ve termal siyahlarındaki oksijen miktarı ihmal edilecek seviyede olduğu için normal yüzey aktivitelerine sahiptirler [1].

3.3. Karbon siyahı özelliklerinin kauçuğun işlenmesine ve son ürününe etkileri

Belirli bir tip karbon siyahı seçilirken, işlenebilirlik, istenilen kauçuk özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulur. Genel olarak karbon siyahı özelliklerinin her biri işlenebilir ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir. Kauçuğun işlenmesinde başlıca, banbury ve mil ile karıştırma, kalenderleme ve ekstrüzyon teknikleri kullanılmaktadır. Tane büyüklüğü değişimine göre karışımın işleme kolaylığı incelendiğinde tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenmesinin kolaylaştığı görülür. Karbon siyahı özellikleri, işleme karakteristiklerine etki ettiği gibi, vulkanize edilmiş son ürün özelliklerine de etki etmektedirler [4, 6, 7].

Karbon siyahı miktarı, ağırlıkça 100 birim elastomer miktarına göre, 80 birime kadar kopma dayanımını artırır, bu değerden sonra artan karbon miktarı ile azalmaya başlar. Yırtılma dayanımı 80 birime kadar artar, bu değerden sonra azalmaya başlar. Modül % 200 (% 200 şekil değişim oranına karşılık gelen gerilme değeri) karbon miktarının artmasıyla artar [7].

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

Tablo 3. ASTM sınıfında gösterilen karbon siyahının tane büyüklüğü ve yüzey alanı

ASTM SINIF	İSMİ	ÖZELLİĞİ	TANE BÜYÜKLÜĞÜ (NM)	YÜZEY ALANI (CM ² /G)
N110	SAF	Üstün aşınma	11–19	125–155
N220	ISAF	Orta üstün aşınma	20–25	110–140
N330	HAF	Yüksek aşınma	26–30	70–90
N440	FF	İnce fırın siyahı	31–39	45–69
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon siyahı	40–48	36–52
N660	GPF	Genel amaçlı siyahlar	49–60	26–42
N762	SRF	Yarı kuvvetlendirici siyahlar	61–100	17–33

Tablo 3'te görüldüğü gibi tanecik büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır. ASTM sınıfında gösterilen N harfi normal vulkanizasyonu, N110 dikkate alındığında ise ilk rakam "1" ortalama tane büyüklüğünü ifade etmektedir. Bu iki özelliğin kauçuğu güçlendirme etkileri oldukça fazladır. Takviye özelliği en yüksek olan karbon siyahı türü SAF N110 olmasına rağmen, kauçuk sanayiinde kullanımı oldukça sınırlıdır. Bunun en önemli sebebi, bu karbon siyahının, kauçuk içerisinde homojen dağılımı ve işleme zorluğudur. ISAF N220 ve HAF N330 karbon siyahları, yüksek aşınma ve yırtılma dayanımlarında dolayı araba lastiği imalatında kullanılmaktadır. N550 FEF karbon siyahı, ekstrüzyon işlemleri için geliştirilmiştir. GPF N660 ve SRF N762 türleri daha genel amaçlı karbon siyahlarıdır. Kauçuk karışımına doldurulabilir ve işlenebilir özelliklerinden dolayı, birçok lastik eşya üretiminde kullanılmaktadır. FT N880 ile MT N990 karbon siyahları, en düşük güçlendirme özelliğine sahip olanlardır; bununla birlikte esneklik, düşük kalıcı deformasyon ve ısıya dayanıklı mamullerin üretiminde kullanılmaktadır. Belirli bir tip karbon siyahı seçerken işlenebilirlik, istenilen lastik özellikleri ve maliyet göz önünde bulundurulmalıdır. Genel olarak karbon siyahı özelliklerinin her biri işlenebilirlik ve vulkanize edilmiş ürüne etki etmektedir.

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

3.4. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri

Kauçuk sanayiinde karbon siyahı dışında kullanılan dolgu maddeleri, siyah renk dışında üretilmesi istenen kauçuk parçaların imalatında ya da karbon siyahları ile birlikte kullanılmaktadır. Mineral dolgu maddeleri olarak isimlendirilirler ve genellikle karışım maliyetini düşürme özelliğine sahiptirler. Elastomer esaslı malzemelerde dolgu olarak kullanılan çeşitli mineral dolgu maddeleri bulunmakla birlikte genel olarak güçlendirme etkisi olanlar (aktif), kısmen güçlendirme etkisi olanlar (yarı aktif) ve güçlendirme etkisi olmayan (inaktif) dolgu maddeler diye üç grupta değerlendirilir. Aktif dolgu maddeleri mekanik özelliklere olumlu yönde etki etmektedir [3, 14]. Yarı aktif ve aktif olmayan dolgu maddeleri ise daha çok fiyatı düşürmek maksatlı kullanılmaktadır. Tablo 4’de en çok kullanılan geleneksel dolgu maddelerinin etkilerine göre sınıflandırılması görülmektedir.

Tablo 4. Dolgu maddelerinin elastomer etkileri [3, 14]

DOLGU MADDELERİ		
Aktif (Güçlendirici)	Yarı Aktif (Kısmen güçlendirici)	Aktif Olmayan (İnaktif) (Güçlendirici etkisi olmayan)
Karbon siyahları	Kaolin	Kalsiyum karbonat (Tebeşir)
Silikalar	Sodyum alüminyum silikatlar	Kil
Sodyum alüminyum silikalar	Kalsiyum silikatlar	Talk

Beyaz dolgular asidik özellikte oldukları için vulkanizasyon süresini geciktirirler. Bu olumsuz özelliği yok etmek için kauçuk karışımlarında kükürt ve diğer hızlandırıcılara ilave olarak aktivatör (DEG vb) katkıları kullanılmalıdır [14]. Ayrıca dolgu maddelerini kimyasal yapılarına, doğal ve sentetik olmalarına ve elde edilmiş metotlarına göre de bir sınıflandırma yapmak mümkündür.

2.4.1. Güçlendirici etkisi olanlar

Örnek olarak çöktürülmüş silikalar verilebilir.

2.4.1.1. Silikalar

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

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

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

2.4.1.2. Sodyum alüminyum silikat (ZEOLEX)

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

2.4.1.3. Kalsiyum silikat

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

2.4.2. Kısmen güçlendirici özelliğe sahip olanlar

Örnek olarak kaolen, sodyum alüminyum ve silikat verilebilir.

2.4.2.1. Kaolen (koalin)

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

2.4.2.2. Sodyum Alüminyum Silikat

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

2.4.2.3. Kalsiyum Silikat

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

2.4.3. Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri

3.4.3.1. Kalsiyum karbonat (Tebeşir)

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

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

3.4.3.2. Kil

Kil, tabiatta bulunan feldspat ve alüminyum silikat (kaolen) minerallerinin ısısal parçalanmasından elde edilir. Kalsiyum karbonat gibi en çok kullanılan beyaz bir dolgu maddesidir. Kauçuk ürününün sertliğini artırır ve orta derecede aşınma direnci vererek dayanıklılığı artırır. Kilin kopma dayanımına etkisi kalsiyum karbonata göre daha azdır, ancak kalsiyum karbonat içeren karışımlarda kopma dayanımı ve modülüs yüksektir. Kil düz tabakalı bir yapıya sahip olduğu için modülüs ve sertlik özelliklerine etkiler. Bu etki kilin yumuşak ve sert oluşuna göre farklılık gösterir. Killer; asidik özelliğe sahip olduğundan vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirirler. Bunu önlemek için karışım reçetelerine az oranda trielamin veya dietilenglikol ilave edilmelidir; asitlere dayanıklı olduğundan tank kaplama karışımlarında mekanik ürünlerde, hortum, döşeme ve ayakkabı tabanı üretiminde kullanılır. Sert kil kalsine edilirse, kuvvetlendirici etkisi de artar [15].

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

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

3.4.3.3. Talk

Talk, kimyasal bileşim olarak magnezyum alüminyum silikattır. Talk tane yapısına göre ya tabakalı veya granül iğne lifli tanelerin birleşimi şeklinde olabilirler. Birinci yapıdaki yani tabakalı (Platy Talc) biraz pahalı olmasına rağmen, yüksek mekaniksel ve elektriksel özellikler verir. Rutubet tutmaları çok düşüktür [15].

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

2.4.4. Salt Dolgu Maddeleri

Maliyeti düşürmek amacıyla kullanılan bu dolgu maddelerinin en önemlisi tebeşirdir. Tebeşirin hiçbir kuvvetlendirici etkisi olmadığından kuvvetlendirici ve yarı kuvvetlendirici dolgu maddeleri ile birlikte kullanılır. Baryum sülfat yoğunluğunun yüksek olmasından dolayı ($4,3 \text{ g/cm}^3$) karışımın ağırlığını arttırmak amacıyla kullanılır. Ayrıca asitlere dayanımı iyidir. Talk (magnezyum silikat) da karışımın aside dayanımını artırır ve iyi direkt özellikleri verir [1].

2.4.5. Diğer Dolgu Maddeleri

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

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

2.4.6. Beyaz ve renkli pigmentler

En çok kullanılan beyaz pigment titanyum dioksittir. Beyaz pigmentler içerisinde en yüksek refraktif indekse, kimyasal, mekaniksel dayanıma sahiptir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler inorganik ve organik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. İnorganik pigmentler ucuz olmakla beraber renkleri donuktur. Organik pigmentler ise pahalıdır. Ancak daha parlak renklidirler. En çok kullanılan renkli pigmentler; Antimon sülfür (kırmızı, portakal rengi), kadmiyum sülfür (koyu kırmızı, portakal, sarı), krom oksit (yeşil), demir oksit (koyu kırmızı), ultramarin mavisidir.

3. Sonuç

Dolgu maddeleri kauçuk bileşimlerinin olmazsa olmazlarındandır. Elde etmek istenilen kauçuk bileşimin taşıması gereken fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olunarak dolgu malzemesi seçilmelidir.

Dolgu maddelerinin seçiminde üretilecek malzemelerden beklenen özelliklerine göre dolgu seçim yapılmamalıdır.

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

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

Kaynaklar

- [1] Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (1989), A Willey Interscience Publication, Volume 16, USA,
- [2] Akcakale N., (2017), Effect of Carburized Rice Husk Powders on Physical Properties of Elastomer based Materials, International Technical Journal for Polymer Materials, Sayı 4093, Sayfa 49-54, Germany
- [3] Bektaş, M., (2007), Kauçuk, Siyah Dolgular, Kauçuk Derneği İktisadi İşletmesi, Sayı 28 Sayfa 24-25, İstanbul,

- [4] Babbit, O.R., (1978), The Vanderbilt Rubber Handbook, Vanderbilt Company Inc. 30 Wifield Street, Norwalk, C. T., USA,
- [5] Satra, Warrington, N., (1994), Rubber, Footwear Open Tech, Satra Footwear Technology Center, Module 31, London,
- [6] Savran, Ö. H., (2001), Elastomer Teknolojisi 1, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul,
- [7] Oil Resistant Rubbers, (1998), Polysar International SA., Route de Beaumont 10 Ch- 1701, Fribourg,
- [8] Sumaila, M., Ugheoke, B., I., Timon, L., Oloyede, T., (2001), A Preliminary Mechanical Characterization of Polyuretane Filled With Lignocellulosic Materials, Federal University of Technology, Yola, Nigeria,
- [9] Savran, Ö. H., (2002), Elastomer Teknolojisi 2, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul,
- [10] Comprehensive Polymer Science, (1989), Volum 7, Specialty Polymers and Polymer Processing, Pergamon Pres USA,
- [11] Satra, Adhesion and Soling Testing, (1994), Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Number 44, November, London,
- [12] TS 5548, (1988), PVC'den Ayakkabı Tabanları ve Topukları, Ayakkabılar, Türk Standartları Enstitüsü, Necatibey Caddesi No. 112 Bakanlıklar, Ankara,
- [13] Satra, Moulding on Soling, (1995), Modern Shoemaking, Satra Footwear Technology Center, Number 53, London,
- [14] Bektaş, M., (2007), Kauçuk, Beyaz Dolgular, Kauçuk Derneği İktisadi İşletmesi, Sayı 27, Sayfa 22-26, İstanbul,
- [15] Santoprene Rubber Physical Properties Guide, (1997), Advanced Elastomer Systems, England,