

Genleşmiş Perlitin Soğuk Vulkanize Yapıştırıcıların Vulkanizasyon Karakteristikleri ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi

Deniz Akın Şahbaz¹, Çağlayan Açıkgöz², Ömer Mete Koçkar³

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.

²Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği, Bilecik.

³Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.

e-posta:denizakin@aku.edu.tr

Özet

Anahtar kelimeler

Soğuk vulkanize yapıştırıcı; Konveyör bant; Dolgu maddesi; Perlit

Kauçuk endüstrisinde, ürün özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyeti düşürmek amacıyla çeşitli kuvvetlendirici dolgu maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde yeni bir dolgu maddesi olarak genleşmiş perlit kullanılmıştır. Perlit dolgulu kauçuk karışımları laboratuvar ölçekli iki silindri mil kullanılarak hazırlanmıştır. Genleşmiş perlitin vulkanizasyon karakteristiği ve mekanik özellikleri (yapışma direnci ve sertlik vb.) üzerine etkileri ticari dolgu maddesi olarak kullanılan kalsit ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. Her iki numunenin solvent içerisinde şişirilmesiyle çapraz bağ yoğunluğu belirlenmiştir. Dolgu olarak perlit kullanımı ile scorch süresi (ts2) ve vulkanizasyon süresinde (t90) azalma, çapraz bağ yoğunluğunda artma ve mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Deneysel sonuçlar, genleşmiş perlitin soğuk vulkanize yapıştırıcı formülasyonlarında dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

The Effect of Expanded Perlite on the Vulcanization Characteristics and Mechanical Properties of Cold Vulcanizing Adhesives

Abstract

Keywords

Cold vulcanizing adhesive; Conveyor belt; Filler; Perlite

In rubber industry, incorporation of various reinforcing fillers is a widespread procedure to enhance the properties of the material or save costs. In this study, expanded perlite was used as a new type of filler for cold vulcanizing adhesives. Perlite-filled rubber blends were prepared using a laboratory sized two-roll mill. Influences of expanded perlite loading compared with commercial calcite were investigated on cure characteristics and mechanical properties, such as adhesive strength and hardness. The crosslink density was also determined in both samples by means of swelling in solvent. The addition of perlite as filler showed a decrease in scorch time (ts2) and cure time (t90), an increase in mechanical properties and crosslink density. The results show that expanded perlite can be used as filler in cold vulcanizing adhesive formulation.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Konveyör bantlar; uzun mesafe ve büyük kapasitelerde taşınması gereken malzemelerin seri bir şekilde bir yerden başka bir yere aktarılmasında kullanılan taşıma sistemleridir. Ucuz, verimli, işletmesi kolay, sessiz, temiz, yüksek emniyet faktörlü ve uzun ömürlü olması nedeniyle endüstrinin birçok alanında tercih edilir. Ancak konveyör bantlar da zaman içerisinde aşınır, yıpranır ve özellikle ekleme yerlerinde ciddi hasarlar meydana gelir.Bu konveyör bantların ek

yerlerinin birleştirilmesinde ve tamirinde kullanılan yöntemler; sıcak vulkanizasyon, soğuk yapıştırma ve mekanik eklemedir. Metal 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.

Kauçuk endüstrisinde kullanılan dolgu maddeleri kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilirlik özelliklerinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturması ve renklendirilebilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Dolgu maddeleri yapmış oldukları tesirlere göre; güçlendirici türünde olanlar ve güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Karbon siyahı, silika vb. güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde kuvvetlendirici etkiler yaparken, kalsiyum karbonat vb. dolgu maddeleri ise genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır (Savran, 2001). 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 ve ark. (2013) yapmış oldukları çalışmada doğal kauçuk karışımlarında silika ve karbon siyahı yerine palmye ağacı külünün dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Poompradub ve ark. (2008) doğal kauçuklarda CaCO_3 dolgu maddesi yerine mürekkepbalığı iç kabuğunun kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Domcekova ve ark. (2016) cam üretiminde cam katkı maddelerinden geriye kalan atığı modifiye ederek kauçuk bileşiminde alternatif dolgu maddesi olarak değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Ngamsurat ve ark. (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.

Perlit, camsı bir kayaç olup 900-1000°C arasında ısıtılmasıyla hacminin 15-20 katı bir genişleme gösterir. Genleşmiş perlit düşük yoğunluğa sahip olup kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir (Int Kyn. 1). Genleşmiş perlit; başlıca inşaat, filtre, yalıtım, tekstil yıkama, döküm, petrol endüstrileri ile tarım sektöründe kullanılmaktadır. Ayrıca,

yapısında % 70'den fazla silika içerdiğinden dolayı kauçuk endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılabilirlik özelliği taşır. Aynı zamanda gözenekli yapısı perlitte emicilik (absorptif) ve yüzeyde soğurma (adsorptif) özellikleri kazandırmaktadır. Bu özellikler sayesinde genleşmiş perlit kauçuk proseslerinde oluşan kötü kokuların giderilmesinde koku giderici malzeme olarak kullanılabilirliktedir (Rattanaplome *et al.* 2015).

Tablo 1. Genleşmiş perlitin kimyasal yapısı

Madde	Oran (%)
SiO_2	71,0-75,0
Al_2O_3	12,5-18,0
Na_2O	2,9-4,0
K_2O	4,0-5,0
CaO	0,5-0,2
Fe_2O_3	0,1-1,5
MgO	0,03-0,5

Yapılan çalışmada genleşmiş perlitin soğuk vulkanize yapıştırıcıların üretiminde dolgu maddesi olarak kalsit yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların hazırlanması

Soğuk vulkanize yapıştırıcılar, kauçuk hamur karışımını içeren solvent (sement) ve sertleştirici olmak üzere iki komponentten oluşmaktadır. Üretim aşamasında ilk olarak iki silindiri açık laboratuvar mili kullanılarak kauçuk hamuru hazırlanmıştır (Şekil 1). Kauçuk olarak kloropren kullanılmış olup öncelikle kloropren 3-4 dakika soğuk milden geçirilerek bant haline getirilmiştir. Sonrasında, Tablo 2'de verilen reçetede ki hammadde oranları esas alınarak kloropren esaslı yarı mamül hazırlanmıştır. Hazırlanan hamur miller vasıtasıyla inceltirilmiş ve küçük parçalara ayrılmıştır. Kesilen hamur parçaları kesilir kesilmez etil asetat içerisinde çözündürülmüş ve böylece hazırlanan hamurun kendiliğinden vulkanize olması engellenmiştir. Kauçuk solvent karışımı oda sıcaklığında mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır.



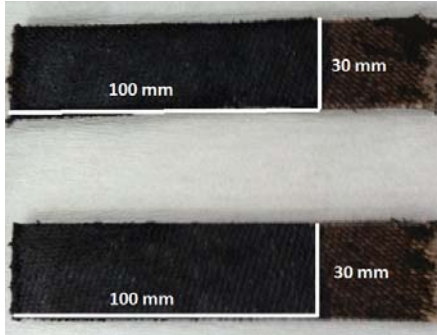
Şekil 1. Kauçuk hamurunun açık millerde hazırlanışı

Tablo 2. Kauçuk hamur reçetesi

Hammadde	Miktar (phr)
Kloropren Kauçuk	100
Magnezyum oksit	7
Çinko oksit	3
Ucuzlatıcı dolgu maddesi	6
Hızlandırıcı	3.5
Kuvvetlendirici dolgu maddesi	16

2.2. Soğuk vulkanize yapıştırıcıların konveyör bantlara uygulanması

Elde edilen yapıştırıcıların yapışma özelliğinin belirlenmesi amacıyla yapıştırıcılar 30x150 mm ebatlarında kesilen konveyör bant numunelerinin 30x100 mm alanına uygulanmış (Şekil 2) ve 9 kg lık ağırlıklar altında yapışması sağlanmıştır (Şekil 3).



Şekil 2. Soğuk vulkanize yapıştırıcının uygulandığı konveyör bant numuneleri



Şekil 3. Konveyör bant numunelerinin yapıştırılması

2.3. Kauçuk Hamuruna ve Yapıştırıcılara Uygulanan Testler

2.3.1. Reometre Testi

Kauçuk hamurların vulkanizasyon sırasındaki akma davranışlarının incelenmesi amacıyla GOTECH M 2000 A model Hareketli Kalıp Reometresi (Moving Die Rheometer, MDR) kullanılmıştır. Reometre ile hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulanmış ve bu sırada çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Numuneler ASTM D 1646 standartına uygun olarak 190°C'de 3 dakika süre ile teste tabi tutulmuştur. Böylece farklı dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan hamurların tork zaman grafiklerinden reolojik parametreleri belirlenmiştir.

2.3.2. Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk, kauçuk hamurunun metre gramajının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından önemlidir. Yoğunluk ölçümü, ASTM D 297 standartına göre yoğunluk ölçme cihazı (Precisa XB220A) ile yapılmıştır. Her bir deneme için 3 kez yoğunluk ölçümü yapılarak ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

2.3.3. Sertlik Testi

Sertlik ölçümü için Shore A tipi Insize marka sertlik ölçer kullanılmıştır. Sertlik değerleri, cihazın ölçme yüzeyi ile örneğin temasından 3 saniye sonra okunarak alınmıştır. Birbirinden en az 5 mm uzaklıkta olan 5 farklı noktadan ölçüm alınmış olup numunenin sertlik değeri bu ölçümlerin ortalaması olarak hesaplanmıştır.

2.3.4. Şişme ve Çapraz Bağ Yoğunluk Testi

Şişme ve kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi amacıyla 0,2-0,25 g ağırlıklarında kauçuk numuneleri kesilmiş ve numuneler difüzyon dengesi sağlanana kadar 12 gün boyunca n-hekzan

içerisinde bekletilmiştir. Bu sürecin sonunda, solvent içerisinden çıkartılan numuneler filtre kağıdına silinerek hızlı bir şekilde tartılmıştır. Numunelerin şişme katsayıları (α) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Ahmed *et al.* 2014):

$$\alpha = \frac{W_2}{W_1} \times \rho_s^{-1} \quad (1)$$

W_1 ve W_2 sırasıyla şişme öncesi ve şişme sonrası numune ağırlığıdır göstermektedir.

Çapraz bağ yoğunluğu Flory-Rehner Eşitliği ile hesaplanmıştır (Ahmed *et al.* 2014, Wu *et al.* 2013):

$$\nu = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + xV_r^2]}{\rho_r V_s (V_r^{1/3} - V_r/2)} = \frac{1}{M_c} \quad (2)$$

ν çapraz bağ yoğunluğu (mol.cm^{-3}), x kauçuk-solvent etkileşim parametresi, V_r şişen jel içerisindeki kauçuğun hacim oranı, V_s n-hekzanın molar hacmi ($130.3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$), ρ_r polimer yoğunluğu, M_c çapraz bağlanmalar arası polimerin ortalama moleküler ağırlığıdır.

Şişen jel yapı içerisinde kauçuk ağ yapının hacim oranı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır (Ahmed *et al.* 2014, Wu *et al.* 2013):

$$\nu_r = \frac{W_{rf}/\rho_r}{W_{rf}/\rho_r + W_{sf}/\rho_s} \quad (3)$$

W_{sf} ve W_{rf} sırasıyla şişen yapı içerisinde solvent ve polimerin ağırlık oranlarını; ρ_r ve ρ_s ise kauçuk ve solventin yoğunluğunu göstermektedir.

2.3.5. Yapışma Özellikleri

Soğuk vulkanize yapıştırıcı uygulanan konveyör bant numunelerinin yapışma özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 4, 8 ve 24 saat sonunda numunelere çekme-kopma test cihazı (Devotrans) ile 100 mm/dk. hızda kayma gerilmesi testleri uygulanmıştır.

Tablo 2. Kalsit ve genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kloropren kauçuk karışımlarının vulkanizasyon özellikleri

Dolgu Maddesi	M_H (lb.in)	M_L (lb.in)	ΔT_{ork} (lb.in)	ts_2 (m:s)	tc_{90} (m:s)	Vulkanize Hız Endeksi* (min^{-1})
Kalsit	5.581	1.742	3.839	0:31	1:18	2.13
Genleşmiş Perlit	5.633	1.842	3.791	0:28	1:08	2.50

3. Bulgular

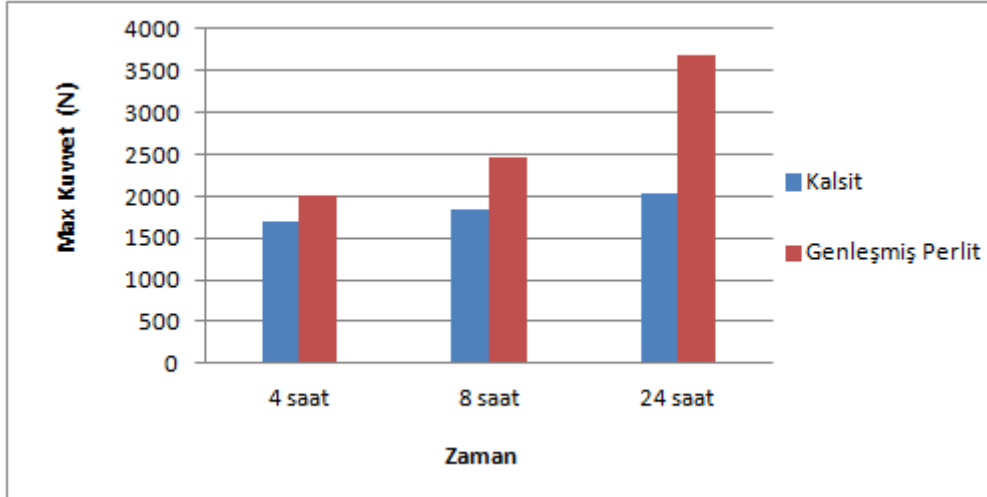
3.1. Reolojik özellikler

Tablo 2’de kalsit ve genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kloropren kauçuk karışımlarına ait reolojik parametreler verilmiştir. Bu parametreler kauçuk endüstrisinde sıklıkla kullanılan; minimum tork (M_L), scorch süresi (ts_2), optimum pişme süresi (t_{90}), maksimum tork (M_H), tork farkı (ΔT_{ork}) ve vulkanize hız endeksidir (Ishiaku *et al.* 2000, Moresco *et al.* 2016). Dolgu maddesi olarak kalsit yerine genleşmiş perlit kullanımı ile tork değerlerinde belirgin bir etki gözlenmemiştir. Tork değerlerindeki ufak değişimlerin daha çok mil karıştırma koşullarından kaynaklanmış olabileceği söylenebilir. Scorch süresi, optimum pişme süresindeki azalma ve vulkanize hız endeks değerindeki artış ise dolgu maddesi olarak kalsit yerine aynı miktar genleşmiş perlit kullanımının vulkanizasyon prosesini hızlandığını göstermektedir.

3.2. Mekanik özellikler

Kalsit ve genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kloropren kauçuk karışımlarının fiziksel özellikleri Tablo 3’de verilmiştir. Genleşmiş perlit kullanılan hamurlar kalsit kullanılan hamurlara nazaran daha düşük şişme katsayısı ve daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. Çapraz bağ yoğunluğu sertlik özelliğiyle de ilişkilidir (Nabil *et al.* 2014). Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça üç boyutlu yapıya uygulanan kuvvete karşı dirençte artış göstereceğinden genleşmiş perlit kullanılan kauçuk hamurlarında çapraz bağ yoğunluğundaki artış ile birlikte sertlik değerlerinde de artış gözlenmiştir.

*Vulkanize Hız Endeksi = $100 / (tc_{90} - ts_2)$ (Roy et al. 2015)



Şekil 4. Kalsit ve genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları (Sıcaklık: 25°C, Basınç: 9 kg / 3000 mm², Solvent: Etil asetat, Solvent derişimi: % 95)

Tablo 3. Kalsit ve genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kloropren kauçuk karışımlarının fiziksel özellikleri

	Dolgu Maddesi	
	Genleşmiş perlit	Kalsit
Yoğunluk (g/mL)	1.342	1.324
Sertlik (Shore A)	72	65
Şişme Katsayıları	0.1818	0.1889
Çapraz bağ yoğunluğu (x 10 ⁴ mol/cm ³)	74.86	72.92

Şekil 4’de kalsit ve genleşmiş perlitin dolgu maddesi olarak kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı olarak kayma gerilmesi test sonuçları verilmiştir. 4, 8 ve 24 saat sonunda genleşmiş perlit dolgulu yapıştırıcıların kalsit dolgulu yapıştırıcılardan daha yüksek yapışma özelliği gösterdiği görülmüştür.

4. Tartışma ve Sonuç

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 perlitkalsit yerine

kullanılmıştır. Genleşmiş perlitin kullanıldığı soğuk vulkanize yapıştırıcıların zamana bağlı kayma gerilmesi test sonuçları kalsit kullanılan yapıştırıcılarla karşılaştırılmış ve genleşmiş perlit kullanımı ile daha iyi yapışma özelliği elde edilmiştir. Genleşmiş perlitin kauçuk esaslı yapıştırıcılarda güçlendirici etkiye sahip dolgu maddesi olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında yürütülen 2015-01.BŞEÜ.03-03 numaralı proje tarafından desteklenmektedir. Ayrıca, çalışmaya destek sağlayan Billas Lastik ve Kauçuk Sanayii A.Ş. ve Özer Konveyör Band Turizm Sanayii ve Ticaret A.Ş. firmalarına teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- 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.
- Ahmed, K., Nizami, S.S., Riza, N. Z., 2014. 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.
- Domčeková, S., Ondrušová, D., Mičicová, Z., Pajtašová,

- M., Moravčík, R. and Buňová, L., 2016. Effect of Modified Alternative Filler on the Properties of Rubber Compounds. *Procedia Engineering*, **136**, 245-250.
- Ishiaku, U. S., Chong, C. S. and Ismail, H., 2000. Cure characteristics and vulcanizate properties of a natural rubber compound extended with convoluted rubber powder. *Polymer Testing*, **19**, 507-521.
- Moresco, S., Giovanela, M., Carli, L. N. and Crespo, J. S., 2016. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *Journal of Cleaner Production*, **117**, 199-206.
- Nabil, H., Ismail, H. and Azura, A.R., 2014. Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermalstability of natural rubber/recycled ethylene–propylene–dienemonomerblends, *Materials and Design*, **53**, 651-661.
- Ngamsurat, S., Boonkerd, K., Leela-adisorn, U. and Potiyaraj, P., 2011. Curing characteristics of natural rubber filled with gypsum. *Energy Procedia*, **9**, 452-458.
- Ooi, Z. X., Ismail, H. and Bakar, A. A., 2013. 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.
- Poompradub, S., Ikeda, Y., Kokubo, Y. and Shiono, T., 2008. Cuttlebone as reinforcing filler for natural rubber. *European Polymer Journal*, **44**(12), 4157-4164.
- Rattanaplome, T., Pornprasit P. and Chantaramee, N., 2015. The Potential of Perlite as an Odour-Adsorbing Fillers in Natural Rubber Vulcanizates. *Macromolecular Symposia*, **354**, 197-206.
- Roy, K., Alam, M.N., Mandal, S.K. and Debnath, S.C. 2015. Silica-coated nano calcium carbonate reinforced polychloroprene rubber nanocomposites: influence of silica coating on cure, mechanical and thermal properties. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 1-10.
- Savran, H. Ö., 2001. Elastomer Teknolojisi I. Kauçuk Derneği, 67-84.
- Wu, J., Xing, W., Huang, G., Li, H., Tang, M., Wu, S. and Liu, Y., 2013. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. *Polymer*, **54**, 3314-3323.

internet kaynakları

1
http://www.tasper.com.tr/genper_fiziksel_kimyasal.htm
1 (03.03.2016)