

KAUÇUK/METAL YAPIŞMA MUKAVEMETİNİN BELİRLENMESİ

*Ali DURMUŞ**

*Sedat ÜLKÜ**

*Mustafa GÜDEN***

*Ö. Faruk OTNAR****

Özet: EPDM (ethylene-propylene-diene terpolymer) kauçuğunun metale yapışma mukavemetine, metal yüzey pürüzlülüğünün ve kullanılan yapıştırıcı cinsinin etkisi araştırılmıştır. Farklı dolgu oranlarında üretilen 5 tip EPDM kauçuğunun bası, sertlik ve yoğunluk testleri yapılarak metale yapıştırılacak kauçuk belirlenmiştir. Belirli sürelerde kumlanarak yüzey pürüzlülükleri değiştirilen metal numuneler çeşitli yapıştırıcılarla kauçuğa yapıştırılmış ve yapışma mukavemetleri tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerlerinin yaklaşık sabit kaldığı 6 dakika ve üzerindeki kumlama sürelerinde elde edilen metal yüzeylerin kauçuklara vulkanizasyon işlemi sırasında Chemosil yapıştırıcı ile yapıştırılmasının uygun olacağı görülmüştür. Vulkanizasyon işlemi sonrası yapıştırmada ise en iyi sonuçlar, 3 dak. kumlanmış yüzey ve Loctite 480 yapıştırıcı için elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EPDM, Yapışma Dayanımı, Yüzey Pürüzlülüğü, Bası Testi.

Determination of Rubber Adhesive Strength on Metals

Abstract: The investigation of EPDM has been completed including the strength determination of the bond between EPDM and the metal specimen, its behavior against the roughness of metal surfaces and the interaction with different types of adhesives. Five different EPDM (having different filling rates), have been subjected to the following measurements; compression, hardness and density. The results of these measurements revealed the most appropriate EPDM. The surface roughness of various metal specimens, which were sandblasted within specific time periods, were interacted with EPDM using various type of adhesives in order to reveal the EPDM strength against metal specimen. It was concluded that the adhesive namely known as Chemosil was found to be the most appropriate for the metal specimens, which had been formed in sandblasting during vulcanization, as such adhesive provided a constant roughness on pre-defined metal specimens during 6 minutes. It was observed that after vulcanization of the sandblasted metal surface over a period of 3 minutes, using the adhesive, Loctite 480, provided the best results.

Key Words: EPDM, Adhesive Strength, Surface Roughness, Compression Test.

1. GİRİŞ

Polimerik malzemelerin termosetler grubuna giren kauçuklar doğal ve yapay kauçuklar olarak sınıflandırılırlar. Daha çok tropikal bölgelerde yetişen belirli ağaçların salgısı (Latex) asitle pıhtılaştırmak ve kurutmak suretiyle doğal kauçuklar elde edilir. Yapılan bitki geliştirme çalışmaları sonucunda kauçuk ağacından (Cauochu) 6 kat daha verimli Guayule isimli bir ağaç üretilmiştir. Doğal kauçuk hemen hemen hiç çapraz bağ içermediğinden ısıtıldığında yapışkanlaşmakta, soğutulduğunda ise sertleşmektedir. 1839 yılında Charles Goodyear'ın bulunduğu kükürt vulkanizasyonu ile çapraz bağlanma sağlanarak bu olumsuzluk giderilmiştir. Kauçuk konusunda dışa bağımlı olmama isteği sonucunda polimerizasyon ve vulkanizasyon teknikleri kullanılarak çeşitli sentetik kauçuklar üretilmiştir. Bu kauçukların bazıları SBR (styrene-butadiene rubber), BR (polybutadiene rubber), NBR (nitrile rubber), EPR (ethylene-propylene rubber), CR (chloroprene rubber), IIR (Butyl rubber), SI (silicone rubber) olarak sıralanabilir.

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Görükle, Bursa.

** İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Urla, İzmir.

*** OKS-Otnar Kauçuk Sanayi ve Ticaret Limited. Şirketi, Bursa.

2003 yılı için 19.310 milyon ton olan kauçuk tüketiminin 7.930 milyon tonu doğal kauçuk, 11.380 milyon tonu sentetik kauçuk şeklindedir (IRSG, 2004). Son yıllardaki oranlar da göz önünde bulundurulduğunda sentetik kauçukların daha fazla (%55) tüketildiği ve en fazla tüketilen sentetik kauçukların SBR (%41.8), BR (25.3), EPDM (10.9) olduğu söylenebilir (Gül ve Savran, 2001).

EPDM; ethylene ve propylene'nin bir katalizör etkisinde kopolimerizasyonu ile elde edilen EPDM, kopolimerizasyon sırasında ethylene ve propylene'ne üçüncü bir monomer olarak bir diene ilave edilerek elde edilen EPDM olmak üzere iki farklı kauçuğu ifade etmektedir. Polimer zincirinde çift bağ bulunmadığından tamamen doymuş bir yapıda olan EPDM'in diğer polimerlerle karışabilme imkanı yoktur ve peroksit dışında vulkanize edilemezler. Doymamış yapıdaki EPDM ise diğer polimerlerle karışabilmekte ve peroksit dışında kükürt ve kükürt verici sistemlerle vulkanize edilebilmektedir (Savran, 1997). EPDM ve EPDM kauçuğundan üretilen mamullerin hava, ozon ve polar sıvılara karşı dayanımı yüksek, mukavemet ve elastikiyetlerinin korunduğu sıcaklık aralığı (-40°C...150°C) geniş ve yalıtkanlık özellikleri iyidir. Bundan dolayı otomotiv endüstrisi bu kauçukların önemli bir pazar payını (%41) oluşturmaktadır (Savran 2001, Otnar Ü.K. 1998).

Kauçuk malzemeler viskoelastik davranış gösterdikleri için diğer mühendislik malzemeleriyle kıyaslandığında mekanik özellikler yüklenme hızı ve sıcaklıktan daha çok etkilenir. Zaman faktörünün göz önünde bulundurulduğu sürünme ve gerilme gevşemesi özelliklerinin belirlenmesi ön plana çıkar (Ginic-Markovic ve diğ. 2000). Bergström ve Boyce (1998) farklı oranlarda karbon siyahı ilave edilmiş Chloroprene kauçuğu ve karbon siyahı eklenmemiş Nitrile kauçuğuna farklı gerinim hızlarında tekrarlı yüklenme şeklinde bası testleri yaparak Mullins etkisi de denilen yumuşama mekanizmasını incelemişlerdir. Osanaiye ve Adewale (2001) kayma zorlaması altında EPDM kauçuğunun sürünme ve toparlanma davranışını belirlemişlerdir. Karbon siyahı konsantrasyonunun ve farklı sıcaklık ve süreler için uygulanan yaşlandırma işleminin EPDM kauçuğunun çekme dayanımı, uzama, sertlik değerleri ve yırtılma dayanımına etkileri üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Hazma 1998, Datta ve diğ.1996).

Çeşitli kauçukların, özellikle vulkanizasyon işlemi sırasında metale yapıştırıldığı uygulamalar mevcuttur. EPDM ve EPDM kauçuklarının metale yapışma mukavemetlerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar bu kauçukların kullanım yerlerinden/amacından (paspas, kapı ve pencere profilleri, silecek lastikleri, fren sistemi elemanları, ısıtma ve emici hortumlar, kablo yalıtım malzemesi vb.) dolayı sınırlı olduğu için araştırma sayısı artırılmalıdır. Zira EPDM kauçuğunun tabakalı zırhlarda seramik ve kompozit yapılara yapıştırıldığı araştırmalar yer almaktadır (Mahfuz ve diğ. 2000, Vaidya ve diğ. 2001). Jang ve Lim (2001) yapıştırıcı cinsi, yapıştırma basıncı ve farklı ortamlarda yaşlandırma işleminin lif takviyeli plastik/EPDM yapışma dayanımına etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada ise EPDM kauçuğunun farklı yüzey pürüzlülüklerine sahip soğuk şekillendirme saçına vulkanizasyon sırasında ve vulkanizasyon işlemi sonrasında yapışması ele alınmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kauçuk

Farklı kompozisyonlarda üretilen 5 tip EPDM kauçuğunun karışım formülasyonu Tablo 1'de verilmiştir. Kullanılan karbon siyahı FEF (N 550)'dir. Vulkanizasyon işlemi (kükürt vulkanizasyonu) 165 °C sıcaklıkta 4 dak. süre ile yapılmıştır.

Tablo 1:
EPDM kauçuğunun karışım formülasyonu

İçerik	Karışım numarası				
	A1	A2	A3	A4	A5
EPDM (ENB tipi)	100	100	100	100	100
Karbon siyahı (FEF, N 550)	147,1	70,0	163,2	183,3	128,8
Çinko oksit	6,0	5,0	8,5	9,2	5,5
Stearik asit	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2
Beyaz dolgu (Kalsiyum karbonat)	0,0	0,0	71,1	88,9	212,1
Parafinik yağ	92,2	26,7	102,6	125,0	121,2
Premix ilaç	3,5	4,0	5,1	8,3	4,8
Kükürt	1,5	0,8	1,8	1,8	1,4

*Değerlerin birimi phr'dir.

2.2. Metal

Kauçuğun yapıştırılacağı metal 2 mm kalınlığında, Erdemir tarafından 7132 kalite no'su ile üretilen soğuk şekillendirmeye uygun sac malzemedir. 25 x 60 mm boyutlarında hazırlanan parçalar tamburlu kumlama makinasında S-330 nolu çelik bilyalar kullanılarak 3, 6 ve 9 dak. sürelerle kumlanarak yüzey pürüzlülük değerleri değiştirilmiştir. Pürüzlülük değerleri Taylor-Hobson Surtronic 3+ cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümlerde kesme uzunluğu (L_c) olarak 2,5 mm alınmıştır. 5 adet yüzey üzerinden ve her bir yüzey için 5 farklı bölgeden alınan pürüzlülük değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır.

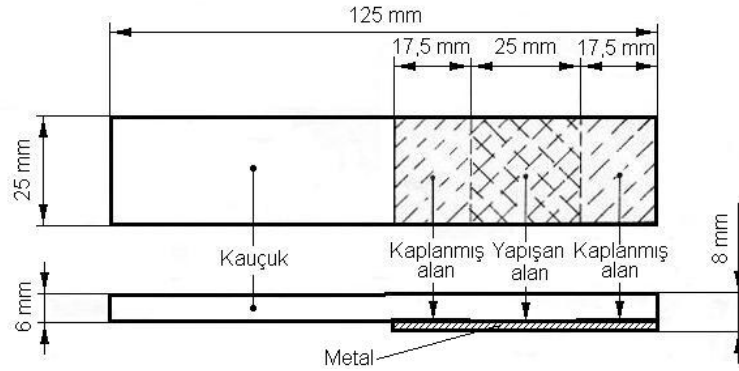
2.3. Kauçuk Bası Testleri

3,5 mm kalınlığındaki vulkanize edilmiş kauçuk plakadan kesme kalıbı kullanılarak 13 mm çapında bası deneyi numuneleri çıkartılmıştır. Her bir EPDM kauçuğu için 5 adet numunenin $0,0033 \text{ s}^{-1}$ gerinim hızında bası testi yapılmış, ortalama değerlere en yakın test için gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri elde edilmiştir.

Ayrıca kauçukların TS 9743'e göre sertlikleri ve TS 2827 (Metod A)'ya göre yoğunluk değerleri belirlenmiştir.

2.4. Numune Hazırlama ve Yapıştırma İşlemleri

Standart deney numuneleri TS 1968 (1975/4)'e uygun olarak hazırlanmıştır. Kalınlığı 6 mm, genişliği 25 mm, uzunluğu 125 mm olan kauçuklar vulkanizasyon sırasında veya vulkanizasyondan sonra metale 25 mm'lik orta kısmına yapıştırılmıştır (Şekil 1). Metaldeki yapışma alanı; uç kısımları bantlarla kaplanıp sınırlandırılarak oluşturulmuştur. Vulkanize kauçuğun yüzeyine zımparalama işlemi uygulanmamıştır. Yapıştırma öncesi metal ve kauçuğun yüzeyleri asetonla temizlenmiştir.



Şekil 1:
Deney numunesi

Vulkanizasyon sonrası yapıştırma işleminde kullanılan yapıştırıcılar; Rite-Lok EC-5 hızlı yapıştırıcı ve Loctite 480 kauçuk takviyeli hızlı yapıştırıcıdır. Vulkanizasyon işlemi sırasında ise Chemosil (siyah: 411, gri: 211) kullanılmıştır. Her bir yapıştırıcı için yapıştırma şekli, uygulanan sıcaklık ve basınç altında tutma süreleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2:
Yapıştırma işleminin uygulaması

Yapıştırıcı	Ortam	Sıcaklık	Süre
Rite-Lok EC-5	Vulkanizasyon sonrası, pres altında	Oda sıcaklığı	30 s
Loctite 480	Vulkanizasyon sonrası, pres altında	40 °C	2,5 dak.
Chemosil	Vulkanizasyon sırasında, pres altında	165 °C	4 dak.

2.5. Yapışma Testleri

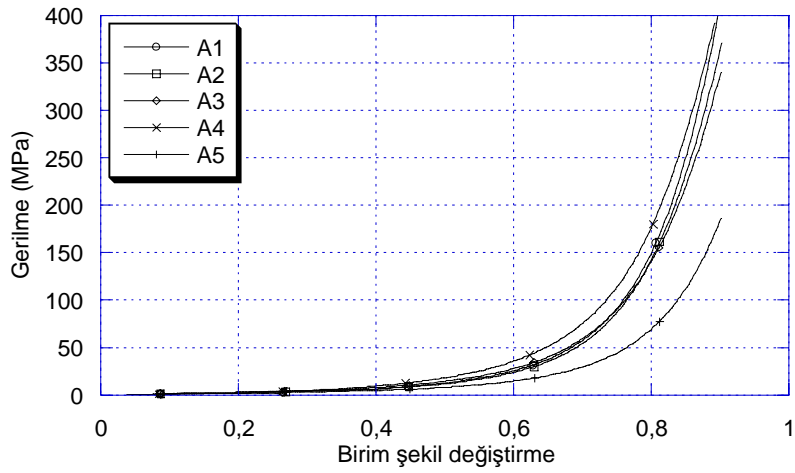
EPDM kauçuğunun metale yapışma niteliğinin tayini için TS 1968(1975/04)'e göre yapılan testte çekme cihazının sabit çenesine bağlanan kelepçeden yararlanılmıştır. Metal, yapıştırma işleminden sonra tutma kelepçesine, kauçuk ise hareketli çenede bulunan kısaca tutturulmuştur. Çekme kuvvetinin yönü kauçuğun metale yapışma yüzeyi ile 90° lik bir açı yapmaktadır.

Devotrans Germe Cihazının kullanıldığı testlerde çene hızı 50 mm/dak. dır. Her bir yapışma grubu için 6 adet numune test edilmiş ve kauçuğun metal yüzeyinden sıyırılması (veya sıyrılmaksızın kesitinden kopması) sırasında taşıdığı maksimum yük değerlerinin ortalaması alınmıştır. Ayrıca sıyırılma/kopma sonrası metal yapışma yüzeyinin fotoğrafı üzerinden görüntü işleme programı kullanılarak kauçukla kaplı alanın oranı (yapışma oranı) tayin edilmiştir.

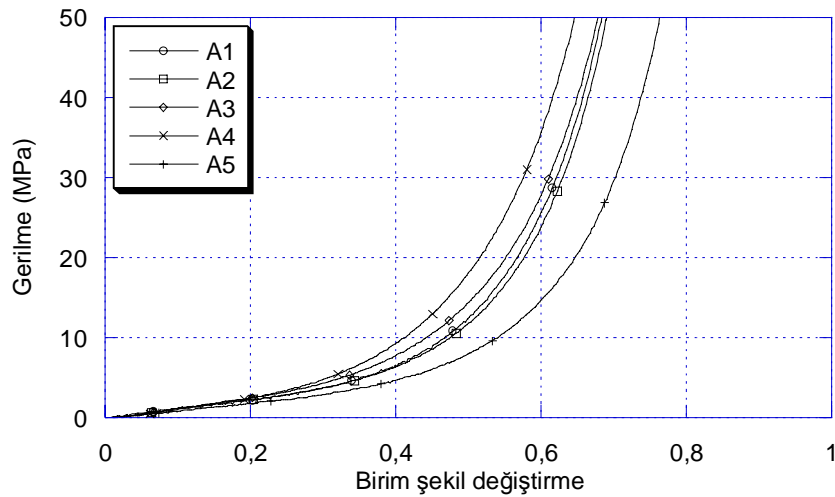
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Viskoelastik bir davranış gösteren kauçukların bası testi ile elde edilen gerilme-birim şekil değiştirme grafikleri incelendiğinde A1, A2 ve A3 formülü için mekanik özelliklerin pek değişmediği görülür (Şekil 2). Tablo 3’de verilen sertlik ve yoğunluk değerleri de göz önünde bulundurularak metale yapıştırılacak EPDM olarak A4 seçilmiştir.

Kumlanan yüzeylerin pürüzlülük değerleri (aritmetiksel ortalama sapma; R_a , kareler ortalaması karekökü; R_q , çukur yüksekliklerinin maksimum sivriligi; R_y , çukur yüksekliklerinin sivrilik değerlerinin ortalaması; R_z (DIN), sivrilik aralıklarının ortalaması; S_m) incelediğinde belli bir kumlama süresinden sonra değerlerin yaklaşık sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 3). Buradan hareketle kauçuğa yapıştırılacak metal olarak kumlanmamış, 3 ve 6 dak. kumlanmış yüzeyler seçilmiştir.



(a)

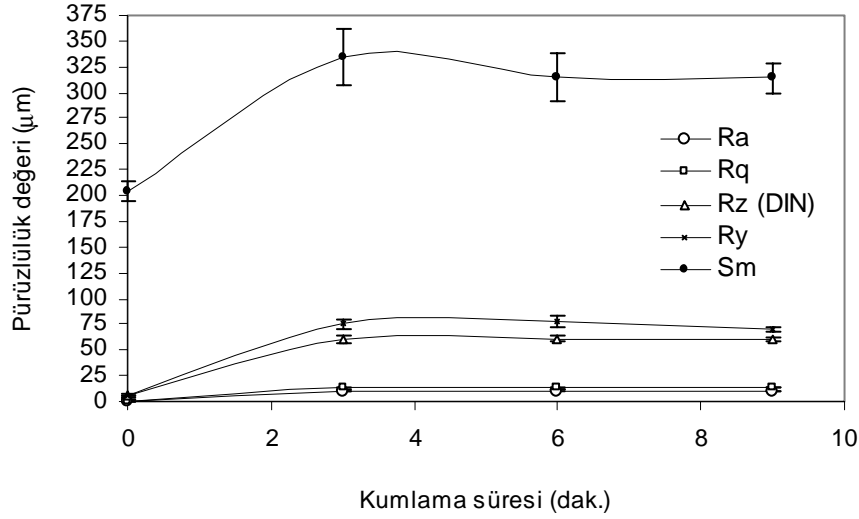


(b)

Şekil 2:
Kauçukların bası testleri için gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri

Tablo 3:
Kauçukların sertlik ve yoğunluk değerleri

EPDM	Sertlik (Shore A)	Yoğunluk (g/cm ³)
A1	62	1,161
A2	58	1,180
A3	64	1,286
A4	72	1,310
A5	64	1,415



Şekil 3:

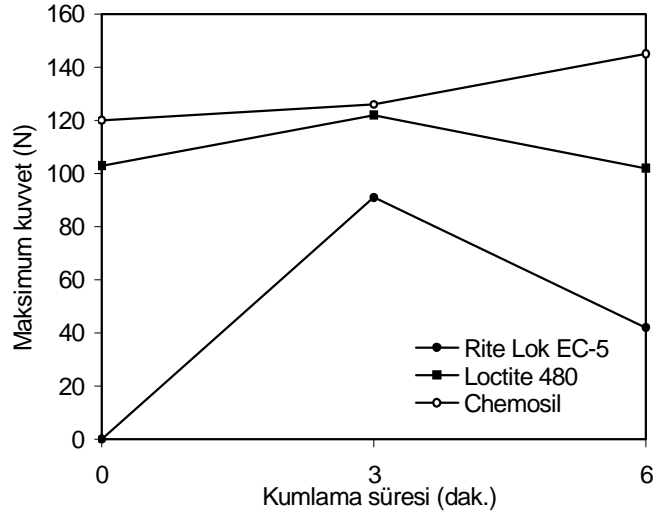
Kumlama süresine bağlı olarak metal yüzey pürüzlülüğü değerlerinin değişimi

Kullanılan yapıştırıcılara bağlı olarak maksimum yük ve yapışma oranı değerleri Tablo 4' verilmiştir. Rite-Lok EC-5 yapıştırıcının kullanıldığı durumda orijinal yüzeyler için yapışma sağlanmaz iken Loctite 480 ve vulkanizasyon işlemi sırasında uygulanan Chemosil yapıştırıcı için kumlanmamış yüzeyler için yapışma gerçekleşmiştir. Kumlama işlemi ile yapışan yüzey alanı arttırıldığı için daha iyi bir yapışmanın sağlanması, dolayısı ile kauçuğun kopmadan dayanabileceği maksimum yükün artması beklenir. Yapıştırmanın pres altında vulkanizasyon sırasında Chemosil ile gerçekleştirildiği durumda bu sonuç gözlenirken vulkanizasyon sonrası yapılan yapıştırma işlemlerinde durum farklıdır. Bu yapıştırıcılarda en iyi yapışma 3 dak. kumlanan durumda elde edilmiştir. Aynı pres kuvveti altında yapıştırma işlemi uygulanmasına rağmen bunun sebebi S_m (yüzey profilinin sivrilik aralıklarının ortalaması) değerinin 3 dak. kumlamada daha büyük olmasından kaynaklanır. Çünkü vulkanizasyon sırasında kauçuğun kratersi yüzeyi tamamen doldurması mümkün olurken sonradan yapıştırmanın yapıldığı vulkanize kauçukta bu mümkün olmamakta ve sivrilik aralıklarının daha büyük olduğu durumda yüzeye daha iyi yapışma sağlanmaktadır. 6 dak. ve daha fazla kumlama sürelerinde yüzey profili homojen hale gelmekte ve derinliği ifade eden R_a (aritmetiksel ortalama sapma) yaklaşık sabit kalmasına rağmen S_m belirgin olarak azalmaktadır (Şekil 3). Bu yüzden metal ile kauçuk arasındaki bağ oluşumu zorlaştığı için sıyrılmak/kopma yükü değerleri düşmektedir (Şekil 4).

Tablo 4:
EPDM/Metal yapışma testi sonuçları

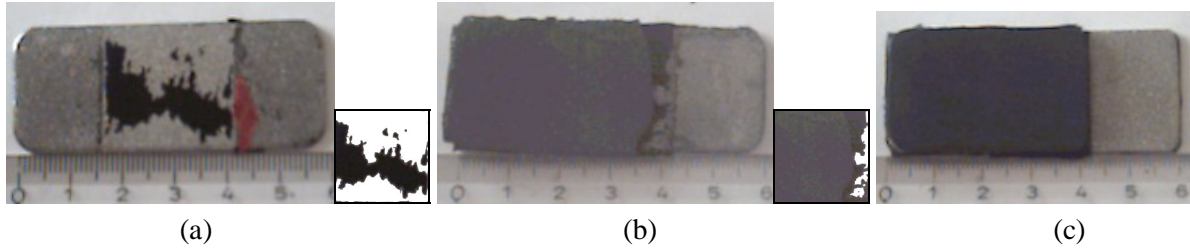
	Yüzey	Maksimum yük (N)	Yapışma oranı (%)
Rite Lok EC-5	Orijinal	-	-
	3 dak. kumlanmış	91±21	60
	6 dak. kumlanmış	42±26	39
Loctite 480	Orijinal	103±17	63
	3 dak. kumlanmış	122±18	93
	6 dak. kumlanmış	102±13	88
Chemosil	Orijinal	120±10	100
	3 dak. kumlanmış	126±19	100
	6 dak. kumlanmış	145±22	100

* Kopmanın kauçuğun kesit alanı boyunca gerçekleştiği durum.



Şekil 4:
Kumlama süresine bağlı olarak maksimum yük değerinin değişimi

Rite Lok EC-5 kullanılması durumunda kumlanmış yüzeylerde sıyrılmalı yapışma, Loctite 480 yapıştırıcı için 3 ve 6 dak. kumlanmış metal yüzeylerinde az miktardaki sıyrılmadan sonra kauçuktan kopma gerçekleşmiştir. Chemosil yapıştırıcıda ise hasar; bütün yüzeyler için kauçuğun kesiti alanı boyunca kopması şeklinde meydana gelmektedir. 6 dak. kumlanmış metal yüzeyler için yapışma testi sonrası elde edilen sıyrılmalı kopma ve kauçuk kesitinden kopma görüntüleri Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5:
6 dak. kumlanmış yüzeyler için yapışma testi sonucu metal yüzeyleri.
(a) Rite Lok EC-5, (b) Loctite 480, (c) Chemosil.

4. SONUÇ

S_m dışındaki metal yüzey pürüzlülüğü değerleri 3 dak. lık kumlama süresinden sonra pek değişmemektedir. 6 dak. ve sonrasındaki kumlama sürelerinde ise tüm yüzey pürüzlülüğü değerleri yaklaşık sabit kalmaktadır. 3 dak. lık kumlama süresinden sonra S_m değeri yaklaşık $20 \mu m$ gibi önemli bir miktarda düştüğü ve diğer pürüzlülük değerleri pek değişmediği için kratersi yüzey alanı artmakta ve yüzey daha homojen hale gelmektedir.

Metal yüzeyinin pürüzlendirilmesi ile yüzeyin temizlenmesi ve yapışma yüzey alanının artırılması sonucu kauçuğun metale yapışma dayanımı artmaktadır. Bu etki en iyi olarak Chemosil yapıştırıcının kullanıldığı vulkanizasyon işlemi sırasında uygulanan yapıştırıcıda görülmüştür. Bunun sebebi, kauçuğun pres altında pişirilmesi sırasında (vulkanizasyon) yüzeydeki kraterleri daha iyi doldurmasıdır. Rite Lok EC-5 ve Loctite 480’nin kullanıldığı vulkanizasyon sonrası yapıştırma işlemlerinde en iyi yapışma S_m değerinin maksimum olduğu durumda (3 dak. kumlama süresi) elde edilmiştir. Daha fazla kumlama sürelerinde yüzey profilinin sivrilik aralıkları azaldığı için mamul kauçuğun, oluşan daha küçük boyuttaki krater yüzeylerine teması zorlaşmaktadır.

5. KAYNAKLAR

1. Bergström, J.S., Boyce. M.C. (1998) Constitutive modeling of the large strain time-dependent behavior of elastomers, *J. Mech. Phys. Solids*, 46 (5), 931-954.
2. Datta, S., De, S.K., Kontos, E.G., Wefer, J.M., Wagner, P., Vidal, A. (1996) Dynamic mechanical and infra-red spectroscopic studies on interaction between carbon black and ionic thermoplastic elastomer based on maleated EPDM rubber, *Polymer*, 37, 3431-3435.
3. Ginic-Markovic, M., Dutta, N.K., Dimopoulos, M., Choudhury, N.R., Matison, J.G. (2000) Viscoelastic behaviour of filled, and unfilled, EPDM elastomer, *Thermochimica Acta* 357-358, 211-216.
4. Gül, A., Savran, H. (2001) Kauçuk Sanayinde Son Gelişmeler ve Hidrojene Nitril Kauçuklar, *Kauçuk (Kauçuk Derneği Yayın Organı)*, Ekim 2001(14), s. 08.
5. Hamza, S.S. (1998) Effect of aging and carbon black on the mechanical properties of EPDM rubber, *Polymer Testing*, 17, 131-137.
6. IRSG (The International Rubber Study Group), <http://www.rubberstudy.com>
7. Jang, J., Lim, B. (2001) Investigation of a fiber-reinforced plastic/rubber adhesive system using statistical experimental design, *Polymer Testing*, 20, 117-123.
8. Mahfuz, H., Zhu, Y., Haque, A., Abutalib, A., Vaidya, U., Jeelani, S., Gama, B., Gillespie, J., Fink, B. (2000) Investigation of high-velocity impact on integral armor using finite element method, *International Journal of Impact Engineering*, 24, 203-217.
9. Osanaiye, G.J., Adewale, K.P. (2001) Creep and recovery of EPDM elastomer using a modified sandwich rheometer, *Polymer Testing*, 20, 363-370.
10. Otnar Ürün Kataloğu, (1998) Otnar Kauçuk San. Tic. Ltd. Şti.
11. Savran, H. (1997) Etilen Propilen Kauçuklar, *Kauçuk (Kauçuk Derneği Yayın Organı)*, Eylül 1997(11), s. 24.
12. Savran, H.Ö. (2001) Elastomer Teknolojisi-II (Temel Elastomerler), *Kauçuk Derneği Yayınları*, 178-186.
13. Vaidya, U.K., Abraham, A., Bhide, S. (2001) Affordable processing of thick section and integral multi-functional composites, *Composites, Part A* (32), 1133-1142.